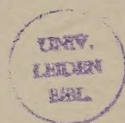


VASSILIKI BREUNIG-LYRITI

**SYNTHESE VON DISTIBANEN UND ORGANOMETALLSTIBINEN
DURCH REDUKTION VON DIALKYLANTIMONHALOGENIDEN**

Bremen 1981





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543123_0021

VASSILIKI BREUNIG-LYRITI

**SYNTHESE VON DISTIBANEN UND ORGANOMETALLSTIBINEN
DURCH REDUKTION VON DIALKYLANTIMONHALOGENIDEN**

Bremen 1981

Diese Arbeit hat dem Promotionsausschuß Dr. rer. nat.
der Universität Bremen als Dissertation unter dem
Titel "Synthese von Distibanen und Organometallstibinen
durch Reduktion von Dialkylantimonhalogeniden" vorgelegen.
An dem Promotionsverfahren haben Herr Prof. Dr. D. Wöhrle
(Bremen) und Herr Doz. Dr. P. Plath (Bremen) als
Gutachter mitgewirkt.
Das Kolloquium hat am 11.6.1981 in Bremen stattgefunden.



Dank

Herrn Professor Dr. Dieter Wöhrle und Herrn Dozenten Dr. Peter Plath danke ich für klärende Diskussionen.

Herrn Professor Dr. Herbert Schumann und Frau L. Jurkovic von Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin danke ich für die Vermessung der Raman-Spektren.

Frau I. Erxleben danke ich für die Vermessung der Massenspektren sowie Frau M. Tegeler für die Elementaranalysen.



BREUNIG - LYRITI, VASSILIKI:

SYNTHESE VON DISTIBANEN UND ORGANOMETALLSTIBINEN
DURCH REDUKTION VON DIALKYLANTIMONHALOGENIDEN

Die Reaktion verschiedener Dialkylantimonhalogenide mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan werden untersucht. Dabei werden Dimethyl- und Diethylantimonbromid zu den entsprechenden Tetraalkyl-distibanen reduziert, während im Fall von Ditert. Butylantimonchlorid ein Magnesiumalkylantimonid gebildet wird, das mit Trimethylchlorsilan reagiert. Dabei bildet sich Ditert. Butyl-(trimethylsilyl)stibin.

Diese Verbindung entsteht auch bei Umsetzungen von Tris-(trimethylsilyl)stibin mit tert. Butyliodid. Überraschenderweise bildet sich hierbei auch Tetrakis(trimethylsilyl)distiban.

Bei Reaktionen von Dimethyl- bzw. Diethylantimoniodid mit Magnesium, THF und Trimethylchlorsilan entstehen 1-Dimethyl- bzw. Diethylstibino-4-Trimethylsiloxibutan. Die Entstehung dieses Produktes wird auf die intermediäre Bildung von Trimethyliodsilan, das THF spaltet, und eine nachfolgende Grignardreaktion zurückgeführt.

Die Synthese von Dimethyl(trimethylstannyl)stibin wird durch die Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit Natrium und Trimethylchlörstannan vollzogen. Auf analogem Wege wird auch Dimethyl(trimethylgermyl)stibin erhalten.

Alle neuen Verbindungen wurden ^1H -NMR, IR- und massenspektroskopisch untersucht.

Von Tetramethyldistiban wurden an Substanzfilmen Absorptionsspektren im UV-VIS-Bereich bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, welche die Thermochromie der Substanz widerspiegeln. Die beobachteten Farbveränderungen werden mit der Bildung bzw. Lösung von kettenförmigen Assoziaten erklärt.

Inhaltsverzeichnis

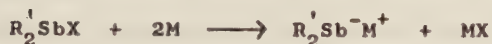
	Seite
1 Aufgabenstellung	1
2 Forschungsstand	3
2.1 Trialkylstibine	4
2.2 Trialkylantimonidihalogenide, Dialkylantimonhalogenide	5
2.3 Tetraalkyldistibane	7
2.4 Organometallstibine	10
2.5 Technische Anwendung von Organoantimonverbindungen	12
3 Eigene Arbeiten	
3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	14
3.2 Darstellung von Dimethyldichlorgerman, Tetramethylgerman und Trimethylchlor- german	14
3.3 Darstellung von Trimethylchlorstannan	17
3.4 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)stibin	17
3.5 Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit Magnesium in THF	18
3.5.1 Verhalten von Dimethylantimonchlorid gegenüber Magnesium in THF	19
3.5.2 Verhalten von Dimethylantimonbromid gegenüber Magnesium in THF	20
3.5.3 Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen von Tetramethyldistiban	21

3.5.4	Verhalten von Dimethylantimoniodid gegenüber Magnesium in THF	31
3.5.5	Spektroskopische Untersuchungen der Trimethylantimon-dihalogenide und der Dimethylantimonhalogenide	32
3.5.6	Das Verhalten der Dimethylantimonhalo- genide gegenüber Mg (Zusammenfassung)	39
3.6	Reaktionen der Dimethylantimonhalogenide mit Mg und Trimethylchlorsilan	40
3.7	Reaktionen von Dimethylantimonhalo- geniden mit Mg in DME und Et ₂ O	51
3.8	Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlorsilan und Mg in Et ₂ O	55
3.9	Diethylantimonhalogenide	57
3.10	Umsetzungen von Tetralkyldistibanen mit Iod	60
3.11	Reaktion von Diethylantimoniodid, Trimethylchlorsilan und Mg in THF	63
3.12	Umsetzung von Trimethylstibin mit Li	68
3.12.1	Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlorstannan und Mg in THF	71
3.13	Umsetzung von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorstannan	73
3.13.1	Umsetzung von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorgerman	89
3.14	Tetrakis(trimethylsilyl)distiban	90
3.15	Reaktion von Di-tert-Butylantimon- chlorid mit Trimethylchlorsilan und Mg in THF	100

		Seite
4	Experimenteller Teil	103
5	Zusammenfassung	144
6	Literatur	150

1. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegende Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität negativ polarisierter Dialkylantimonreste, wie sie bei der Reaktion von Dialkylantimonhalogeniden mit Magnesium oder Alkalimetallen entstehen.



M = Li, Na, Mg/2

R' = Me, Et, t-Bu

X = Cl, Br, I

Derartige (potentielle) $R_2'Sb^-$ - Einheiten sollten als Nukleophile fähig sein, bei Organoelementhalogeniden das Halogen zu substituieren und eine Verbindung mit Sb-Element-Bindung zu bilden.



E = Si, Ge, Sn; R = Me; R' = Me, Et, t-Bu; n = 3.

E = Sb; R = Me, Et; R' = Me, Et; n = 2.

X = Cl, Br, I

Beim Einsatz des Dialkylantimonhalogenides als Organo-element-Verbindung wäre dann eine Antimon-Antimon-Verknüpfung zu erwarten. Wegen der Möglichkeit, den Reaktionsablauf

durch Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren relativ einfach zu beobachten, sollten in erster Linie die Methyl-, ferner die tert-Butylverbindungen untersucht werden.

Ferner war es eine reizvolle Herausforderung, die Synthese gerade der durch organische Gruppen relativ am wenigsten abgeschirmten und daher z.B. gegenüber Luft reaktivsten Methylderivate zu untersuchen.

Als zweiten Weg zur Synthese von Dialkyl(organometall)-stibinen sollte die Möglichkeit einer selektiven Abspaltung einer Organometalleinheit aus Tris(trimethylmetall)-stibinen geprüft werden.



$\text{R} = \text{Me}$

$\text{R}' = \text{t-Bu}$

$\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$

$\text{X} = \text{I}$

2. Forschungsstand

Die organischen Antimonverbindungen sind in großer Zahl seit längerer Zeit bekannt. 1850 konnten Löwig und Schweizer¹ die ersten Organoantimonverbindungen herstellen.

Die danach folgenden Jahren (1855-1905) umfassen die Entwicklung allgemeiner anwendbarer Methoden zur Herstellung von Organoantimonverbindungen².

Nach der Herstellung des Salvarsans³, gelang die Synthese von Antimonanaloga, die sich jahrelang bei der Bekämpfung verschiedener Tropenkrankheiten bewährt haben⁴⁻⁶.

Die Kenntnis der Organoderivate des Antimons sowie des Arsens und des Bismuts wurde seit dem ersten Weltkrieg in allen Richtungen entwickelt. Das Schwergewicht der Untersuchungen auf diesem Gebiet hat sich in der neuen Zeit auf Struktur und Stereochemie⁷ der Organoverbindungen verlagert, besonders auf ihre Anwendung als Liganden in der Koordinationschemie⁸.

Die Monographien von Doak, Freedmann⁹ und Dub^{10,16}, geben einen guten Überblick über den bisherigen Forschungsstand der Organoantimonverbindungen.

Die im folgenden beschriebenen Verbindungsklassen waren wichtig für die vorliegende Arbeit.

2.1 Trialkylstibine

Eine einfache und breit anwendbare Methode zur Herstellung von Trialkylstibinen stellt die Umsetzung von Antimontrihalogeniden mit aliphatischen Grignard-Verbindungen in etherischer Lösung dar¹¹.



R = Alkyl

X = Halogen

Die Reaktion wird meistens in Diethylether durchgeführt, wobei der Sauerstoff besonders bei den Alkyl-derivaten ausgeschlossen werden muß. Um eine gute Ausbeute zu erreichen, wird die Grignardverbindung in geringerem molaren Überschuß pro zu ersetzendem Halogenatom eingesetzt¹².

Aus tert-Butylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid entsteht bei tiefen Temperaturen trotz hohem Überschuß an Grignardverbindung, das Di-tert-Butylantimonchlorid als Hauptprodukt^{11,14}. Bei höheren Temperaturen läßt sich hingegen auf diesem Wege (t-Bu)₃Sb¹³ gewinnen.

Die Reaktion von tert-Butylmagnesiumhalogenid mit Phosphortrichlorid¹⁵ ergibt hingegen kein (t-Bu)₃P.

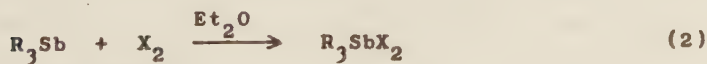
Trimethylstibin, das auf diese Weise in guter Aus-

beute gebildet wird, kann aus der etherischen Lösung durch Destillation nicht getrennt werden. Auch beim Arbeiten in höher siedendem Ether, wie Di-butylether, läßt sich das Trimethylstibin destillativ nicht trennen²⁷. Es kann jedoch in der etherischen Lösung in das Trimethylantimonhalogenid überführt (s. Kap. 2.2) und aus diesem durch Reduktion rein erhalten werden^{27,114}.

Triethylstibin wird analog hergestellt, läßt sich aber durch mehrfache Fraktionierung vom Ether abtrennen¹⁷. Die Grignardverbindungen können fast in allen Fällen durch Organolithium-Verbindungen ersetzt werden, wobei meistens bessere Ausbeuten an tert.Stibinen erhalten werden¹⁸⁻²³.

2.2 Trialkylantimonidihalogenide, Dialkylantimonhalogenide

Trialkylantimonhalogenide entstehen nach Broderson²⁴ durch Umsetzung etherischer Lösungen von Trialkylstibinen mit den jeweiligen Halogenen.



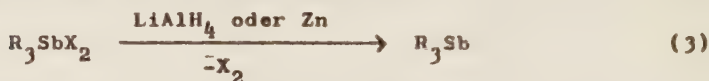
Als Lösungsmittel können auch Petrolether, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff dienen.

Die Halogene werden gewöhnlich unter Rühren zu den

Lösungen der tertiären Stibinen in den jeweiligen Lösungsmitteln gegeben. Die Reaktion ist exotherm²⁵, sodaß die Umsetzung unter Kühlung durchgeführt wird. Ein hoher Überschuß an Halogen bei der Bromierung oder Iodierung muß vermieden werden, da sonst salzartige perhalogenierte Additionsverbindungen entstehen können^{11,26}.

Die Trialkylantimondihalogenide sind farblose, kristalline, luftstabile Verbindungen mit relativ hohem Schmelzpunkt (über 100°C). Sie sind schwerlöslich in allen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Diethylether und Alkoholen.

Zur Wiedergewinnung der tert.Stibine aus den Trihalogeniden werden diese mit Zink^{115,116}, Quecksilber³⁰, LiAlH_4 ^{44,45}, Natriumhydrogensulfit^{31,117}, Hydrazinhydrat^{32,18} oder an der Hg-Kathode reduziert¹¹⁸.



Durch thermische Zersetzung von Trialkylantimondihalogeniden erhält man unter vermindertem Druck die entsprechenden Dialkylantimonhalogenide¹¹.



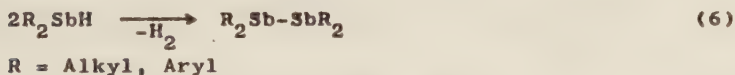
Nach Meinema et. al entsteht Me_2SbCl durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Tetramethyldistiban³³:



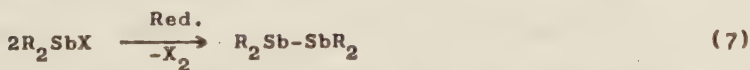
Die Dialkylantimonhalogenide sind stark luftempfindliche Flüssigkeiten, die leicht gelbliche bis orangefarbene Farbe aufweisen. Sie sind gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2.3 Tetraalkyldistibane

Tetraalkyldistibane sowie Tetraaryldistibane^{14,34,35} können durch thermische Zersetzung von Diorganostibinen erhalten werden, wobei das Stibin selbst als Reduktionsmittel wirkt:

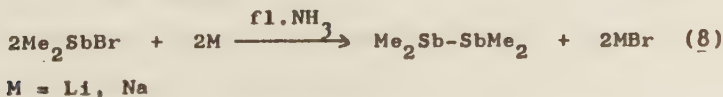


Auch durch Reduktion von Dialkylantimonhalogeniden gelingt die Herstellung von Tetraalkyldistibanen.



Als Reduktionsmittel dienen hier Natriumphosphit^{36,37}, Zink oder Quecksilber³⁰.

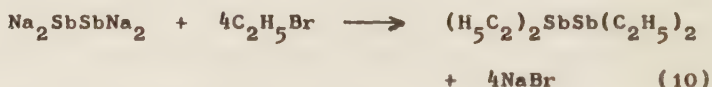
Burg und Grant³⁶ gelang es auch die Synthese von Me_4Sb_2 durch Reduktion von Me_2SbBr mit Li oder Na in flüssigem Ammoniak:



Eine andere gebräuliche Methode zur Synthese von Distibanen ist die Umsetzung von Stibinen mit 1,2-Dihalogenethan ^{38,33}, bei denen unter NaX-Abspaltung neben Distiban auch Ethylen entsteht.



Tetraethyldistiban wird bei der Einwirkung von Ethylbromid auf Antimon und Natrium bzw. Lithium auch in flüssigem Ammoniak neben Triethylstibin gebildet, wobei das Distiban gemäß der Gleichung (10) entstehen soll ⁴⁰.



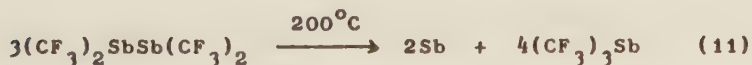
Die Distibane sind stark oxidationsempfindliche Verbindungen. An der Luft werden Tetramethyl- und Tetraethyldistiban zu den entsprechenden Stibinsäuren oxidiert ⁴¹. Sie zeigen beim Schmelzen und Wiedereinfrieren eine reversible Farbänderung. Besonders charakteristisch für die Distibane ist die Leichtigkeit, mit der die Antimon-Antimon-Bindung gespalten werden kann. So wandeln Halogene oder Halogenüberträger die Distibane in Dialkylantimonhalogenide um ³³.

Tetramethyldistiban wird durch Salzsäure bei Raumtemperatur in Dimethylantimonchlorid und Trimethylstibin

gespalten . Bei 250 °C tritt völlige Zersetzung in SbCl_3 , Methan und Wasserstoff ein.

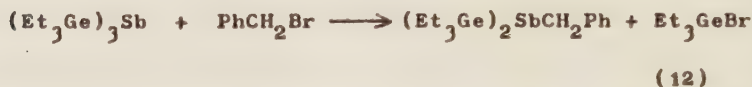
Durch Erhitzen von Tetramethyldistiban mit Methyl-iodid in Tetrahydrofuran tritt eine Spaltung zu Diethyl-antimoniodid und Methyldiethylstibin auf^{39,36}.

Bei derartigen Reaktionen treten neben der Antimon-Antimon-, auch Antimon-Kohlenstoff-Bindungsspaltungen auf, besonders bei Distibanen, deren Antimon-Kohlenstoff-Bindung durch elektronische Faktoren geschwächt ist³⁰. Dies zeigt sich auch bei der thermischen Belastung der Distibane. So zersetzt sich Tetrakis(trifluormethyl)-distiban bei 200 °C in Antimon und Trialkylstibin.



2.4 Organometallstibine

Bisher sind nur wenige Alkyl(organometall)stibine bekannt. Vyasankin et al.⁴² spalteten aus Tris(triethylgermyl)stibin und Benzylbromid, Triethylbromgerman ab und erhielten Bis(triethylgermyl)benzylstibin.



Di-n-butylantimonbromid reagiert in THF mit Magnesium und Trimethylchlorsilan zu Dibutyl(trimethylsilyl)stibin⁴³.



Bei der vermutlich radikalischen Hydrostannierung von Ethinyldibutylstibin mit Trimethylstannan entsteht als Nebenprodukt Di-butyl(trimethylstannyl)stibin⁴⁶. Amberger und Salazar⁴⁷ konnten symmetrische Tris(trialkylmetall)stibine wie Tris(trimethylsilyl-, -germyl-, und -stannyl)stibin aus Lithiumantimonid und den entsprechenden Organometallhalogeniden herstellen. Die Synthese der Germanium- und der Zinnverbindung gelingt auch in fl. Ammoniak⁴⁸.

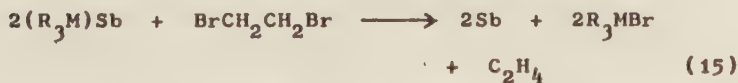


M = Si, Ge, Sn

Organometallstibine sind sehr reaktionsfreudige Verbindungen. Di-Butyl(trimethylsilyl)stibin⁴³ und Tris(trimethylsilyl)stibin⁴⁷ entflammen spontan an der Luft. Dagegen erweisen sich die vollständig phenyl-substituierten Stibine, wie sie von Schumann et al.⁴⁹ untersucht wurden, luftstabil über mehrere Wochen.

Cambell et al. spalteten Di-phenyl(tributylstannyl)stibin mit Methyljodid und erhielten Tributylzinnchlorid und nicht identifizierte Zersetzungsprodukte.

Auf 1,2-Dibromethan wirken Organometallstibine als Debromierungsmittel.



M = Si, Ge, Sn

Die thermische Belastbarkeit der Organometallstibine nimmt in der Reihenfolge Silicium, Germanium, Zinn ab⁴⁷. Die Verbindungen sind außerdem licht- und feuchtigkeitsempfindlich.

2.5 Technische Anwendung von Organoantimon- verbindungen

Organostibine wurden bisher in der Technik sparsam eingesetzt. Sie können hauptsächlich als Katalysatoren bei Polymerisationen dienen. Trimethylstibin⁵⁰ katalysiert im Gemisch mit Übergangsmetallcarbonylen, die Polymerisation von Vinylverbindungen, Tripropylstibin⁵¹, die von Vinylchlorid, Tributylstibin⁵² wird bei der Umesterungsreaktionen eingesetzt. Triphenylstibin⁵³ fördert die Bildung von Cyclooctatetraen.

Organoantimonhalogenide, wie Diphenylantimonchlorid⁵⁴ und Triphenylantimondichlorid⁵⁵ sollen die Brennbarkeit von Kunststoffen herabsetzen. Umgekehrt kann bei Trimethylstibinzusatz zu Brennstoffen, deren Verbrennung in Motoren verbessert werden⁵⁶.

Diphenylantimontrichlorid⁵⁷, Triphenylantimondichlorid⁵⁷ und Dimethylantimontrichlorid⁵⁷ werden als Fungicide und Baktericide verwendet. Ähnlichkeit mit den als Kampfstoffe verwendeten Organoarsenhalogeniden zeigt sich auch bei Tripropyl-⁵⁸ und Tributylstibin⁵⁸.

Nur an wenigen antimonhaltigen Übergangsmetallkomplexen wurden bisher technisch verwertbare Eigenschaften festgestellt.

Antimon-Nickelkomplexe, wie $(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ ⁵⁹ oder $(\text{Ph}_3\text{Sb})_4\text{Ni}$ ⁶⁰ oder Sb-Fe-komplexe, wie $\text{Ph}_3\text{SbPh}_3\text{PFe}(\text{CO})_3$ ⁶¹

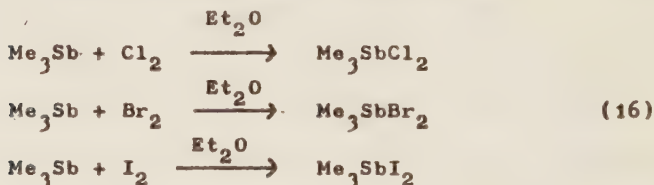
katalysieren Polymerisationsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

$(\text{Me}_3\text{Sb})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}^{62}$ kann als Antiklopfmittel bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen verwendet werden.

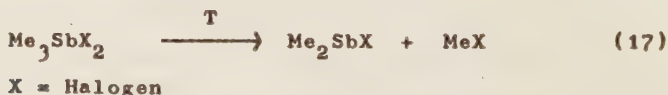
3. Eigene Arbeiten

3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Trimethylantimonichlorid, -dibromid und -diiodid wurden nach der Vorschrift von Brodersen²⁷ bzw. analog dazu, durch Umsetzung von Trimethylstibin und den jeweiligen Halogenen in etherischen Lösungen hergestellt, wobei die erwarteten Verbindungen als luftstabile, farblose, kristalline Feststoffe ausfielen.



Durch thermische Zersetzung der Trimethylantimonhalogenide^{11,63} wurden Dimethylantimonhalogenide in hoher Ausbeute erhalten.



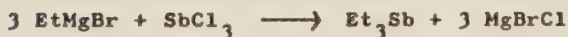
Nach Hartmann und Kühl¹¹ wurde durch Umsetzung von Grignardreagens und Antimontrichlorid in Diethylether bei niedriger Temperatur (-30 °C), Di-(tert-butyl)antimonchlorid hergestellt. Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde tert-Butylantimonichlorid erhalten, das ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Di-tert-butylantimonchlorid bildet ein azeotropes Gemisch mit tert-Butylantimondichlorid, so daß die Trennung der beiden Verbindungen destillativ nicht erfolgen konnte. Reines Di-tert-butylantimonchlorid ist eine gelbliche übelriechende und sehr luftempfindliche Flüssigkeit.

Triethylstibin wurde entsprechend der Vorschrift von Issleib¹⁴ durch Umsetzung von Ethylbromid und Magnesium zum Grignardreagens und langsamem Zutropfen von Antimontrichlorid hergestellt. Das Produkt destillierte im Vakuum als rauchende Flüssigkeit aus dem Reaktionskolben.



(18)



Die übrigen Ausgangsmaterialien wie tert-Butylchlorid, Trimethylchlorsilan und Antimontrichlorid wurden entweder gekauft oder als Geschenk erhalten.

3.2 Darstellung von Dimethyldichlorgerman,

Tetramethylgerman und Trimethylchlorgerman

Dimethyldichlorgerman⁶⁴ wurde unter mehrtägiger Reaktion von Germanium- und Kupferpulvergemisch im Glasrohr unter Durchströmen von Methylchlorid bei 400° im

Rochow-Ofen hergestellt.



Dimethylgermaniumdichlorid tropft als farblose Flüssigkeit in die Vorlage in guter Ausbeute (80%).

Tetramethylgerman⁶⁵ entsteht bei der Umsetzung von Dimethylgermaniumdichlorid mit Methyljodid und Magnesium in Di-n-butylether. Bei der Destillation unter Normaldruck erfolgt die Trennung aller Bestandteile bis zur Siedetemperatur von Di-n-butylether (143°).

Tetramethylgerman wurde nach der Destillation über eine Vigreux-Kolonne als farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Trimethylgermaniumchlorid⁶⁶ entsteht durch Komproportionierung von Tetramethylgerman mit Dimethylgermaniumdichlorid unter Katalyse von Galliumchlorid⁶⁹.



3.3 Darstellung von Trimethylchlorstannan

Die Darstellung von Trimethylzinnchlorid erfolgte durch Umsetzung von Zinntetramethyl⁶⁷ und Zinntetrachlorid nach Edgell und Ward⁶⁸.

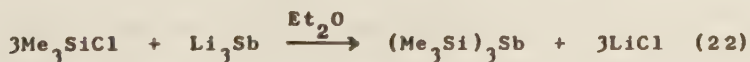


Trimethylzinnchlorid destillierte als farblose, übelriechende Flüssigkeit.

3.4 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)stibin

47

Nach der Vorschrift von Amberger und Salazar wurde Lithium in flüssigem Ammoniak mit Antimonpulver gerührt, bis der Farbumschlag die Bildung von Lithiumantimonid anzeigte. Dies wurde nach dem Entfernen des Ammoniaks in Ether suspendiert und mit Trimethylchlor-silan versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck läßt sich Tris(trimethylsilyl)stibin bei 0,1 Torr destillieren und fällt in ca. 40% Ausbeute als gelbliche Flüssigkeit an, die sich an der Luft spontan entzündet.



3.5 Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit Magnesium in Tetrahydrofuran

Alle Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit der äquivalenten Menge Magnesium in Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurden überraschenderweise unterschiedliche Endprodukte erhalten. Die Reaktionen verliefen auch mit unterschiedlicher Heftigkeit. Me_2SbBr reagierte viel heftiger als Me_2SbI und Me_2SbCl .

Die Stabilität der Ausgangsverbindungen gegenüber Wärme und Luftsauerstoff nimmt von Iodid zum Chlorid so stark ab, daß die Darstellung und das Umsetzen von Dimethylantimonchlorid sich als problematisch erwies.

Die Dimethylantimonhalogenide zersetzen sich bei längerem Stehenlassen, auch bei tiefer Temperatur in Trimethylstibin und Antimontrihalogenide.

Foss et al.⁷⁰ berichten, daß Dimethylantimonchlorid und Dimethylantimonbromid zu Trimethylstibin und Methylantimondichlorid bzw. Methylantimondibromid disproportioniert. Diethylantimonhalogenide sind dagegen etwas stabiler, Di-tert-Butylantimonhalogenide disproportionieren nicht mehr.

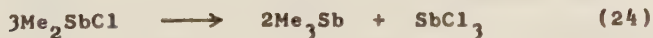
In den folgenden Abschnitten werden die im Titel genannten Reaktionen einzeln und ausführlich besprochen.

3.5.1 Verhalten von Dimethylantimonchlorid gegenüber Magnesium in THF

Dimethylantimonchlorid zeigt mit Magnesium keine Reaktion. Trotz eines geringen Temperaturanstiegs von 3° beim Zutropfen der Verbindung in die Magnesium-THF-suspension, der auf den Ablauf einer Reaktion schließen ließ, wurde nach der üblichen Aufarbeitung der Versuche (Vers. 8, 9) nur das Ausgangsprodukt isoliert. Allerdings wurde nur ein geringer Teil des eingesetzten Dimethylantimonchlorids erhalten. Dies ist auf die hohe Empfindlichkeit und Instabilität dieser Verbindung zurückzuführen.



Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei 0,88ppm (ca. 10%) für Dimethylantimonchlorid ein Singulett und noch ein Singulett bei 0,48ppm (ca. 90%) für Trimethylstibin. Die Zuordnung beider Signale wurde durch Vergleichsspektren gesichert. Es ist also anzunehmen, daß bei Zersetzung von Dimethylantimonchlorid, Trimethylstibin nach Gleichung (24) entsteht:



Dieser Versuch wurde mehrmals durchgeführt. Die erwartete

Bildung von Tetramethyldistiban, das bei der Reaktion von Dimethylantimonbromid mit Magnesium in THF entsteht, blieb jedoch aus. Wahrscheinlich ist der Ablauf der Zersetzung von Dimethylantimonchlorid schneller als der, der Reduktion mit Magnesium.

Zu einem vergleichbaren Ergebnis führte auch die Reaktion von Di-tert -butylantimonchlorid⁷¹ mit Magnesium. Es wurde keine Distiban-Bildung festgestellt.

3.5.2 Verhalten von Dimethylantimonbromid gegenüber Magnesium in Tetrahydrofuran

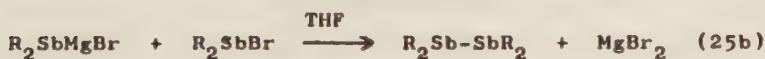
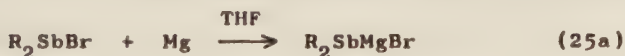
Dimethylantimonbromid reagierte mit Magnesium in THF stark exotherm unter Bildung von Tetramethyldistiban in hoher Ausbeute (Versuch 10).

Etwa 30min nach der Umsetzung des Ausgangsproduktes verfärbte sich die Reaktionslösung von hellgelb auf grün bis schwarz. Nach der Aufarbeitung und destillativen Abtrennung des Endproduktes wurde dies durch spektroskopische Untersuchungen von IR-, ¹H-NMR und MS-Spektren sowie Elementaranalyse von Antimon, Kohlenstoff und Wasserstoff gesichert.

Die bisherigen Darstellungsmethoden von Tetramethyldistiban erforderten recht aufwendige Arbeitstechniken, wie z.B. die Umsetzung von Methyl- oder Ethylradi-

kalen mit Antimonspiegel⁷², thermische Zersetzung von Dimethylstibin bzw. Diethylstibin³⁴⁻³⁵, sodaß die Darstellung von Tetramethyldistiban aus Dimethylantimonbromid und Magnesium in THF sich als recht einfach und rasch erwies⁷³.

Die Bildung von Tetramethyldistiban sowie auch von Tetraethyldistiban verläuft wahrscheinlich nach Gl.(25a,b) über die Bildung grignardähnlicher Magnesiumantimonide, die durch den cyclischen Ether THF stabilisiert werden, sowie sich auch bei der Umsetzung von Dibutylantimonbromid⁴³ mit Magnesium angenommen wurde.



3.5.3 Eigenschaften und spektroskopische

Untersuchungen von Tetramethyldistiban

Tetramethyldistiban wurde erstmals von Paneth und Lohleit 1935 hergestellt und beschrieben. Es ist eine stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe, übelriechende Flüssigkeit, die bei 17,5° schmilzt. Trotz dieser

Empfindlichkeit hält sich die Verbindung unter Schutzgasatmosphäre bei tiefer Temperatur (-20°) längere Zeit, z.B. ca. zwei Jahre.

Diese Verbindung zeigt bei unterschiedlichen Temperaturen eine starke Thermochromie. Bei -20° weist sie blauviolette, bei 0° rotgefärbte nadelförmige Kristalle, die sich beim Schmelzpunkt in eine gelbe Flüssigkeit umwandeln.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Tetramethyldistiban zeigt das Singulett der Methylgruppen bei 0,78ppm gegen Benzol als interner Standard.

Tetramethyldistiban kann zu den Vertretern des Typs X_2Y_4 zugeordnet werden. Da eine ebene Struktur dieses Moleküls unwahrscheinlich scheint, werden hier die nicht ebenen räumlichen Anordnungsmöglichkeiten dieser Verbindung diskutiert.

Wenn die Winkelhalbierenden der XY_2 -Gruppen mit der (X-X)-Verbindung eine Ebene bilden, liegt entweder trans-Struktur, die die Symmetrie C_{2h} hat, oder cis-Struktur mit der Symmetrie C_{2v} . Die Bezeichnungen folgen den Angaben von Siebert⁷⁴ (Abb.1).

Da, die Methylgruppen an den Antimonatomen bei einer cis-Anordnung sich gegenseitig abstoßen würden, ist anzunehmen, daß Tetramethyldistiban, wie Tetrachlorophosphan⁷⁵ eine trans- oder gauche Anordnung aufweist.

Abb. 1: Nicht ebene räumliche Anordnungsmöglichkeiten der Verbindungen des Typs X_2Y_4 .



I trans
(C_{2h})



II cis
(C_{2v})



III gauche
(C_2)

Die zu erwartenden Schwingungen der Punktgruppe C_{2h} für den Verbindungstyp X_2Y_4 sind in der Tab. 1 aufgeführt:

Tab. 1: Punktgruppe C_{2h} . Symmetrieelemente: C_{2z} , σ_h , i .

Klasse	C_{2z}	σ_h	i	Zuordnung $\nu_2 XXY_2$
A_g	s	s	s	$\nu_1, \nu_s(XY), \nu_2 r(XX), \nu_3, \delta_s$
A_u	s	as	as	ν_4, τ
B_g	as	as	s	—
B_u	as	s	as	ν_{as}, δ_{as}

Angaben nach Siebert⁷⁶.

A_g ; B_g : Raman aktiv

A_u ; B_u : IR aktiv

Möglich ist auch, daß durch Rotation des Me_4Sb_2 -Moleküls die gauche Konformation angenommen wird, wie im Falle von N_2H_4 ⁷⁷ Me_4N_2 ⁷⁸ oder Tetramethyldiphosphan^{79,80}, wobei ein Gemisch von 60%-40% trans- und gauche- Konformation festgestellt wurde.

Entsprechende Konformationsgemische zeigt auch Tetramethyldiarsan⁸¹. Bei solchen Gemischen müßte für das trans-Konformere das Alternativverbot gelten und die IR-aktiven Schwingungen sollten im Raman nicht aktiv sein. Die Tabelle 2 gibt die Schwingungs- und Raman-Spektren von Me_4Sb_2 an.

Die aufgenommenen Elektronenspektren wurden dazu verwendet, um die Thermochromie von Tetramethyldistiban zu erklären.

Die Messungen wurden in Substanz bei drei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die bei 20°C gemessenen Spektren zeigen vier Maxima bei 240, 315, 390, und 775 nm. Me_4Sb_2 liegt hier im flüssigem Zustand vor (Abb. 2). Es ist anzunehmen, daß bei dieser Temperatur ein Gemisch der trans- und gauche-Konformation vorliegt.

Bei 0°C, wo die Verbindung im festen Zustand vorliegt, zeigen die Spektren nur noch drei Maxima, die bei 220, 320 und 775 nm auftreten. Dagegen erscheinen im Spektrum von -20°C zwei Maxima bei 310 und 510 nm. Die Farbvertiefung der Kristalle ist in diesem Spektrum deutlich zu erkennen, da die Absorptionsbande bis 550 nm reicht.

Tab. 2: Schwingungs- und Raman-Spektren von Tetramethyldistiban.

Schwingung	IR ⁺	R (25°)	R (0°)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2970 st	2975 (0) dp	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2900 st 2775 s	2902 (1) p	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1395 st		
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1195 st	1200 (2) p	
$\rho(\text{CH}_3)$	1025 s 810 st 760 st		
$\nu(\text{SbO})^{++}$	690 s		
$\nu(\text{SbC})$	502 st	502 (9) p	
$\nu(\text{Sb-Sb})$ (trans)		180 (8) sp	180,5 (8)
$\nu(\text{Sb-Sb})$ (gauche)		176 (10) p	
$\nu(\text{SbC}_2)$		145 (8) p	141 (5) 50 (10)

⁺ Die IR-Daten sind mit den publizierten Spektren von Me_3Sb identisch¹¹³.

⁺⁺ Verunreinigung.

ABSORPTIONSSPEKTRUM VON
TETRAMETHYLDISTIBAN
REFERENZSYSTEM (LUFTE + QUARZ)

EXTINKTION

200

300

400

500

600

700

800

[NM]

WELLENLÄNGE

REFERENZKURVE NR. 12 VON 11. INTERZ 1978
PROBEKURVE NR. 13 VON 11. INTERZ 1978

$T = 20 \text{ GRAD}$

$T = 0 \text{ GRAD}$

$T = 20 \text{ GRAD}$

Abb. 2: Die Elektronenspektren von Me_4Sb_2

Die spektroskopischen Beobachtungen lassen sich mit der folgenden Annahme erklären:

Mit abnehmender Temperatur führt die Annäherung der Distibanimoleküle zum festen Zustand. Es bilden sich lange Ketten-Assoziate, die aus dem trans- und gauche-Konformerengemisch bestehen, wobei doch zu erwarten ist, daß die trans-Konformeren überwiegen. Die Bildung der Distibanassoziate wäre durch eine Umhybridisierung von $p^3 \rightarrow sp^3d$ der Sb-Atome zu erklären, wie sie die Abb. 3 zeigt. Es entstehen noch zusätzliche konjugierte "Doppelbindungen". Die Bindungen am vierfachkoordinierten Sb-Atom lassen sich mit Hilfe des MO-Schemas nach Abb. 4 deuten. Dieses zeigt, daß an jedem Antimonatom ein Elektron für die "Doppelbindung" zur Verfügung steht.

Unter der Annahme, daß bei 0°C noch das trans- gauche-Konformerengemisch vorliegt, ergibt sich eine nicht kontinuierliche Konjugation der Sb-Sb-Kette. Dadurch kann trotzdem die Farbvertiefung der Verbindung verursacht werden. Die Rotblaufärbung der Kristalle bei -20°C läßt sich durch vollständige Konformationsumkehr nach gauche erklären, wodurch die Konjugation längere Kettenabschnitte umfaßt.

Das Elektronenspektrum von Me_4Sb_2 kann mit Hilfe des in Abb. 5 wiedergegebenen Modells gedeutet werden.

Dabei wird die Umgebung eines Antimons in der Kette betrachtet. Das Fragment $\text{Sb}_3(\text{CH}_3)_2$ besitzt die Symmetrie C_{2v} (diedrisch). Zur Deutung des Spektrums wird die Aufspaltung des d^1 -Zustandes im Ligandenfeld betrachtet. Das Korrelationsschema dieser Symmetrie wird von der Symmetrie D_{3h} (trigonale

Bipyramide)⁸² abgeleitet. Es ergibt sich das Schema der Abb.5, wo im Grundzustand der b_1 -Term mit einem Elektron besetzt ist. Die im Spektrum von Tetramethyldistiban bei -20°C beobachteten zwei Absorptionen lassen sich als Übergänge $b_1 \rightarrow a_1$ und $b_1 \rightarrow a_2$ deuten. Die Übergänge zu den höherliegenden Termen sind aus energetischen Gründen nicht zu erwarten.

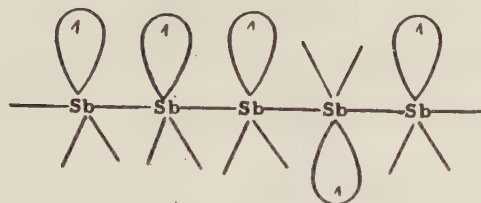
Bei Raumtemperatur liegen nicht assoziierte Distibanmoleküle vor. Die Symmetrie am Sb-Atom erniedrigt sich damit auf C_s . Es wird hier die Annahme gemacht, daß für die Elektronenübergänge des Antimons solche Zustände verantwortlich sind, die teilweise d-Charakter besitzen. Im Rahmen dieser Modellvorstellung wird die Aufspaltung der d-Bahnen betrachtet und in der Abb. 5a wiedergegeben.

Im Fall der C_s -Symmetrie sind alle vier Übergänge für ein d^1 -Elektron erlaubt. Dies entspricht dem Auftreten der vier Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum von Me_4Sb_2 .

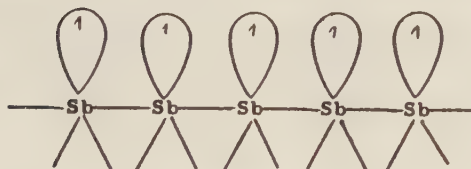
Tab. 3: Absorptionsmaxima der Elektronenspektren von Me_4Sb_2 bei verschiedenen Temperaturen

Max_1	Max_2	Max_3	Max_4	Temperatur/Farbe/Zustand
240 st	315 st	390 st	775 s	20°C gelb/flüssig
220 st	320 st	—	775 s	0°C rot/fest
—	310 st	510- 550 s	—	-20°C rotblau/fest

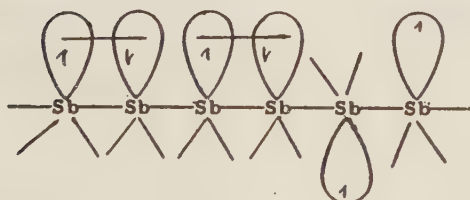
Abb. 3: Me_4Sb_2 - Kettenassoziate



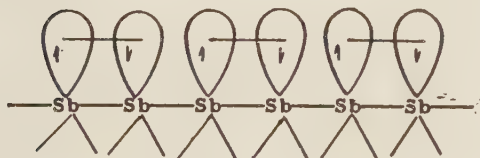
trans-gauche-Kettenassoziate (0 °C)



gauche Kettenassoziate (-20 °C)



unterbrochene Konjugation (0 °C)



kontinuierliche Konjugation (-20 °C)

Abb. 4: Das MO-Schema des Fragments $\text{Sb}_3(\text{CH}_3)_2$

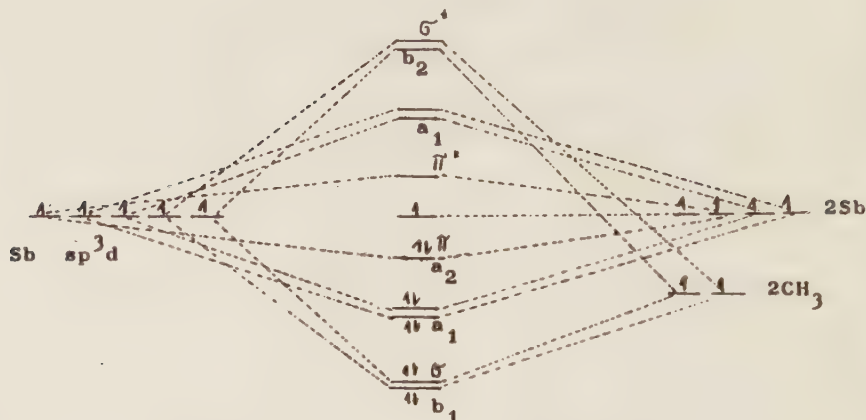
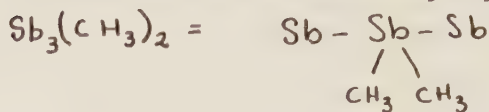


Abb. 5: Korrelationsschema und Elektronenübergänge von $\text{Sb}_3(\text{CH}_3)_2^+$ Fragment.

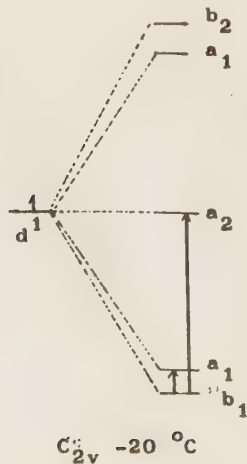
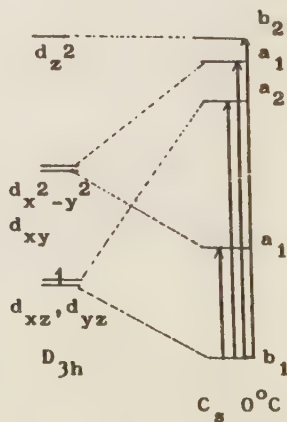


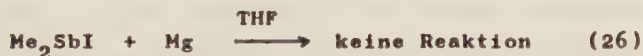
Abb. 5a: Korrelationsschema und Elektronenübergänge vom $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ - Fragment.



3.5.4 Verhalten von Dimethylantimoniodid gegenüber Magnesium in Tetrahydrofuran

Die Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Magnesium in THF wurde analog zu den vorigen durchgeführt. Hier sowie im Fall von Dimethylantimonchlorid, wurde keine Reaktion bei der Zugabe der oben genannten Verbindung zu der Magnesium/THF-Suspension beobachtet.

Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur verfärbte sich die Reaktionslösung grau, was auf Antimon-Abscheidung hindeutete.



Die Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet (Vers.11) und vom Lösungsmittel abgetrennt. Nach der Destillation im Vakuum wurde das Ausgangsprodukt Dimethylantimoniodid isoliert. Die spektroskopischen Untersuchungen bewiesen die Reinheit des erhaltenen Produktes.

Die Ausbeute wich nur gering von der angesetzten Menge von Dimethylantimoniodid ab (Versuche 11,12).

3.5.5 Spektroskopische Untersuchungen der
Trimethylantimondihalogenide und der Dimethyl-
antimonhalogenide

3.5.5.1 Schwingungsspektren

Betrachtet man bei den Trimethylantimondihalogeniden die Methyl- und die Halogenidgruppen näherungsweise als einheitlich schwingende Körper, so erhält man ein Molekül mit fünffach substituiertem Antimon, das als trigonale Bipyramide mit der Symmetrie D_{3h} vorliegt, wenn die Halogenatome, wie zu erwarten, axiale Position einnehmen. Diese Verbindungen haben also im Gegensatz zu den entsprechenden Trimethylphosphordihalogeniden, die ionisch aufgebaut sind⁸³, die schon erwähnte trigonale-bipyramidale D_{3h} -Struktur⁸⁴.

Die in der Tabelle 5 aufgeführten Schwingungen sind bei einem X_3ZY_2 -System gleicher Symmetrie zu erwarten.

Die Dimethylantimonhalogenide weisen die Symmetrie C_s auf und werden als X_2ZY -System betrachtet.

Die Tabelle 6 gibt die erwarteten Schwingungen dieses Molekülstypes an.

Wegen des Massenunterschiedes von Brom und Kohlenstoff, besonders jedoch von Iod und Kohlenstoff sollte die Kopplung der Antimon-Kohlenstoff-Schwingungen ausbleiben.

Die erhaltenen Schwingungen der oben erwähnten Verbindungen gibt die Tabelle 7 an.

Tab. 5: Schwingungen eines X_3ZY_2 - Moleküls

$\nu_1 (A_1')$	$\nu_4 (A_2'')$	$\nu_7 (E')$
$\nu_2 (A_1')$	$\nu_5 (E')$	$\nu_8 (E'')$
$\nu_3 (A_2'')$	$\nu_6 (E')$	—

Tab. 6: Schwingungen eines pyramidalen X_2ZY - Moleküls

$\nu_1 \quad \nu(ZX) \quad A'$	$\nu_4 \quad \delta_s(ZXY) \quad A''$
$\nu_2 \quad \nu_s(XY) \quad A'$	$\nu_5 \quad \nu_{as}(XY) \quad A''$
$\nu_3 \quad \delta(XY_2) \quad A'$	$\nu_6 \quad \delta_{as}(ZXY) \quad A''$

Tab.7: Schwingungsspektren von Trimethylantimonidihalogeniden und Dimethylantimonhalogeniden

Schwingung	$\overset{+}{\text{Me}_3\text{SbCl}_2}$	$\overset{++}{\text{Me}_2\text{SbCl}}$	$\overset{+}{\text{Me}_3\text{SbBr}_2}$	$\overset{++}{\text{Me}_2\text{SbBr}}$	$\overset{++}{\text{Me}_2\text{SbI}}$
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2980 (st)	3442 (s) 2990 (st)	2880 (st)	2990 (st)	2990 (st)
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2975 (st) 1510 (st) 1690 (s)	2900 (st) 2763 (s) 1690 (s)	2705 (s)	2800 (s)	2900 (st) 2785 (m) 2350 (m) 1695 (m)
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1375 (st)	1395 (st)	1450 (st) 1448 (s) 1390 (st)	1395 (st)	1398 (st)
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	1220 (m)	1225 (s) 1198 (st) 1000 (m)		1200 (st)	1200 (st)

Tab. 7: (Fortsetzung)

Schwingung	$\text{Me}_3\text{SbCl}_2^+$	$\text{Me}_2\text{SbCl}^{++}$	$\text{Me}_3\text{SbBr}_2^+$	Me_2SbBr^+	Me_2SbI^+
$\int \text{CH}_3$	960(st) 730(s)	820(st) 770(st)	870(s) 720(m)	850(st) 765(st)	850(st) 765(st)
$\vee \text{SbCl}$	575(st)	515(s)	565(m)	510(st)	510(st)
$\vee \text{SbX}$	275(m)	285(m)	—	215(st)	—

+ IR-Spektren in Nujol aufgenommen

++ Film

3.5.5.2 ^1H - NMR Spektren

Dimethylantimonhalogenide zeigen in ^1H -NMR-Spektrum deutliches Singulett, das sich entsprechend der Substituenten am Antimon, ihrer Größe und Elektro-negativität, deutlich in niederen Feldern verschiebt.

Die erhaltenen Methyl-Singulettts sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tab.8: ^1H - NMR Spektren von Me_2SbX

Verbindung	δ [ppm] ⁺
Me_2SbCl	0,88
Me_2SbBr	1.14
Me_2SbI	1,24

+ gegenüber C_6H_6 als interner Standard

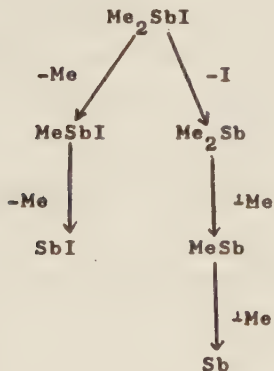
^1H -NMR Spektren von Trimethylantimondihalogeniden wurde wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht aufgenommen.

3.5.5.3 Massenspektren

Es wurde nur das Massenspektrum von Dimethylantimoniodid aufgenommen. Hier erscheint ein relativ intensives Molekölion, das sowohl unter Methylverlust als auch unter Iod-Abgabe zerfallen kann. Die Anwesenheit des Signals für Me_3Sb im Spektrum ist vermutlich auf eine durch Disproportionierung der Probe entstandene Verunreinigung zurückzuführen.

Die Abb.6 gibt die Zerfallsreihe der Verbindung an. Die Aufstellung der erhaltenen MS-Daten erfolgt in der Tabelle 8.

Abb. 6: Zerfallsreaktionen von Me_2SbI im Massenspektrometer

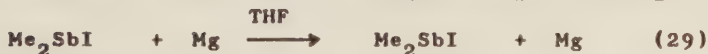
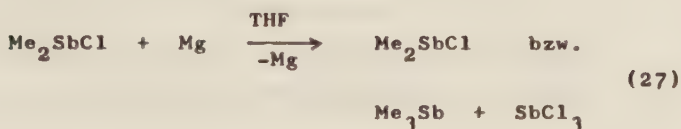


Tab. 9: MS - Daten von Me_2SbI

m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung
278	76	Me_2SbI
263	98	MeSbI
248	46	SbI
166	5	Me_3Sb
151	62	Me_2Sb
136	42	MeSb
121	58	Sb
128	8	I

3.5.6 Das Verhalten der Dimethylantimonhalogenide gegenüber Magnesium (Zusammenfassung)

Dimethylantimonhalogenide zeigen also gegenüber Magnesium in THF eine erstaunliche unterschiedliche Reaktivität.



Während im Fall der Chlorverbindung offenbar die Disproportionierung schneller als die Reduktion verläuft, wird die Bromverbindung glatt von Magnesium zum Distiban enthalogeniert. Die Reduktionskraft von Magnesium reicht offenbar im Fall der Iodverbindung nicht mehr aus.

3.6 Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit Magnesium und Trimethylchlorsilan

Bei den im Titel genannten Reaktionen wurde angenommen, daß sich zunächst aus den Antimonverbindungen und Magnesium ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt der Zusammensetzung R_2SbMgX bildet, das mit Trimethylchlorsilan weiter reagiert. Eine Alternative bietet die denkbare Reaktion von Trimethylchlorsilan mit Magnesium zu einer Silizium-analoge Grignardverbindung $Me_3SiMgCl$, die dann mit den Halogeniden zu dem gleichen Produkt reagieren könnte. Um diese Alternative auszuschließen, wurde die folgende Untersuchung durchgeführt.

3.6.1 Verhalten von Trimethylchlorsilan gegenüber Magnesium in THF

Trimethylchlorsilan wurde zu der vorhandenen Suspension von Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran zugetropft. Es wurde keine Farbänderung oder Temperaturanstieg der Mischung beobachtet.

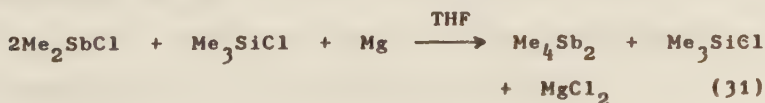


Die Ausgangsverbindung wurde durch IR- und

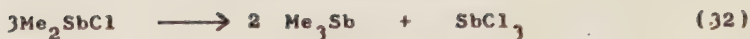
^1H - NMR - Spektren indentifiziert. Die für das IR-Spektrum charakteristische Schwingung $\nu(\text{Si-Cl})$ dieser Verbindung wurde bei 630 cm^{-1} erhalten. Die $\nu(\text{Si-Cl})$ Schwingung taucht bei 460 cm^{-1} auf. Das Singulett der Methylgruppen im ^1H - NMR - Spektrum erscheint bei 0,14 ppm gegenüber Benzol als internem Standard (Versuch 16).

3.6.2 Verhalten von Dimethylantimonchlorid gegenüber Trimethylchlorsilan und Mg in THF

Dimethylantimonchlorid reagiert bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Trimethylchlorsilan in THF bei Anwesenheit von Magnesiumspäne stark exotherm. Nach dem entstehenden Farbumschlag von gelb nach grünschwartz wurde weitere fünf Stunden gerührt und nach der üblichen Aufarbeitung Tetramethyldistiban und Trimethylstibin erhalten (Gl.(31)). Das Singulett von Me_3Sb erscheint im ^1H - NMR - Spektrum bei 0,48 ppm.



Die Entstehung von Trimethylstibin ist auf einen Reaktionsverlauf nach Gl.(32) zurückzuführen. Es bildet sich Me_3Sb als Produkt einer unvollständigen Zersetzung von Trimethylantimonchlorid.



Die Bildung von Tetramethyldistiban ist auf die Zugabe von Trimethylchlorsilan zurückzuführen, da wie im Kap. 4.1 erwähnt wurde, Dimethylantimonchlorid mit Magnesium in THF nicht zu Distiban reagiert (Versuch 17).

Die Rolle von Trimethylchlorsilan bei diesem Reaktionsablauf besteht vermutlich darin, daß die Disproportionierung von Dimethylantimonchlorid verlangsamt wird, sodaß ein Teil dieser Verbindung zur Reduktion verfügbar bleibt. Weitergehende Vorstellungen über den Mechanismus einer solchen Stabilisierung (Komplexbildung ?) bleiben jedoch gegenwärtig spekulativ.

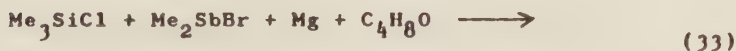
3.6.3 Verhalten von Dimethylantimonbromid gegen- über Magnesium in THF

Wie schon berichtet wurde (Kap. 4.2), reagiert Dimethylantimonbromid mit Magnesium in THF stark exotherm unter Bildung von Tetramethyldistiban. Dabei wurde als Zwischenstufe eine grignardähnliche Sb-Mg-Verbindung des Typs $\text{Me}_2\text{Sb-Mg-Br}$ angenommen.

Es war vom Interesse zu prüfen, ob dieses Intermediat mit anderen Organometallhalogeniden, wie Me_3SiCl , zu Organometallstibinen des Typs $\text{R}_2\text{SbSiMe}_3$ reagiert.

Um die angegebene Reaktion zu untersuchen, wurden mehrere Versuche durchgeführt, wobei die Reihenfolge variiert wurden. (s. Vers. 18, 19).

Im Versuch 19 wurde Dimethylantimonbromid in THF langsam zu einer THF-Lösung von Trimethylchlorsilan über Magnesiumspäne zugtropft. Das Reaktionsgemisch reagierte so heftig, daß es mit Eis gekühlt wurde. Nach 12-stündigem Rühren und anschließender Entfernung des Lösungsmittels, wurde ein Gemisch von Tetramethyldistiban und einem THF-Spaltprodukt abdestilliert (Gl. (33)).

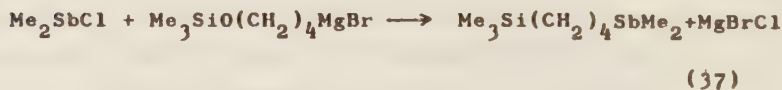
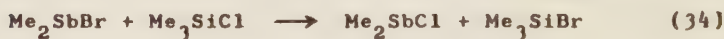


1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan destillierte im Vakuum (0,01 Torr) bei 35° als azeotropes Gemisch mit Tetramethyldistiban. Erst durch die spektroskopischen Untersuchungen konnte diese Verbindung identifiziert werden. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung, die auch bei der Umsetzung von Dimethylantimoniodid in Magnesium mit Trimethylchlorsilan entsteht, werden in der Tabelle 10 aufgeführt.

Weder Trimethylchlorsilan noch Dimethylantimonbromid sind allein in der Lage bei Raumtemperatur THF zu spalten. Solche THF-Spaltprodukte sind von Zacharkin

bei Anwesenheit von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen bei höheren Temperaturen beschrieben. Anders als bei der Umsetzung von Alkylbrom- und Alkylchlorsilanen mit THF unter katalytischer Einflußnahme von Bromhydrat-Pyridin, entsteht 1,4-Dihalogenbutan⁸⁶.

Mit Hilfe der Gleichungen (34), (35), (36) und (37) läßt sich die Entstehung von 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan und Trimethylsiloxi-4-brombutan deuten:

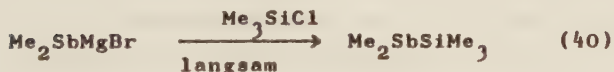
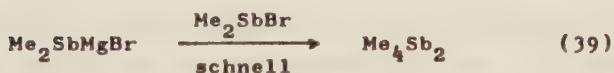


Durch Halogentausch entsteht Dimethylantimonchlorid und Trimethylbromsilan (Gl.(34)), das Tetrahydrofuran spaltet (Gl. (35)). Das aus 1-Trimethylsiloxi-4-brombutan und Magnesium gebildete Grignardreagens setzt sich mit Dimethylantimonchlorid (Gl.(37)) zu 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan um.

Im Versuch 18 wurde Trimethylchlorsilan zu einer $\text{Me}_2\text{SbBr} / \text{Mg}$ und THF-Suspension rasch zugegeben. Die

Umsetzung der Reaktanden nach dieser Reihenfolge ergab eine 80%-ige Ausbeute an Tetramethyldistiban und etwa 20% des unumgesetzten Dimethylantimonbromid.

Beide Versuche lieferten keinen Hinweis für die erwartete Bildung einer Verbindung mit Si-Sb-Bindung. Dies schließt den für die Distibanbildung angenommenen Mechanismus nicht aus. Die Annahme einer kinetisch schnelleren Reaktion des Antimon-Grignardreagens mit Dimethylantimonbromid statt mit Trimethylchlorsilan ist in Übereinstimmung mit den Befunden:



3.6.4 Verhalten von Dimethylantimoniodid gegen- über Trimethylchlorsilan und Mg in THF

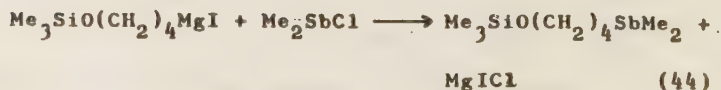
Im Fall von Dimethylantimoniodid war es von Interesse zu untersuchen, ob und wie sich diese Verbindung gegenüber Trimethylchlorsilan, Magnesium in Tetrahydrofuran verhält und ob sich hier Dimethyl(trimethylsilyl)-stiban bildet (Versuche 20, 21).

Nach Zugabe von Trimethylchlorsilan zu Lösungen von

Dimethylantimoniodid über Magnesiumspänen fand eine exotherme Reaktion statt, die jedoch nicht zum erwarteten Produkt führte. Das Lösungsmittel nahm vielmehr an der Reaktion teil, es bildete sich 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan. Das dabei durch Halogentausch entstehende Trimethyliodsilan, spaltet, wie berichtet wurde, leicht Ether und Ester^{87,88}.

Die Spaltung von Tetrahydrofuran mit Trimethyliodsilan wurde von Voronkov et al.^{93,94} beschrieben. Sie führt zur Synthese von 1-Trimethylsiloxi-4-butan, das im Gegenwart von Natrium und weiterem Trimethylchlorsilan reagiert. Diese Verbindung entsteht auch nach Gilman⁸⁹ in hoher Ausbeute aus THF, Magnesium und Trimethylchlorsilan, dem etwas Ethyliodid zugefügt wird.

Mit Hilfe also dieser bekannten Reaktionen ließ sich die Entstehung von 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan⁹⁰ erklären.



Durch Halogenaustausch (Gl. (41)) entsteht Trimethyl-iodsilan, das THF spaltet. Das aus 1-Trimethylsiloxi-4-iodbutan und Magnesium (Gl. (43)) gebildete Grignard-reagens setzt sich mit Dimethylantimoniodid zu 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan um (Gl. (44)). Um einen vollständigen Reaktionsverlauf zu erreichen, ist es von Vorteil Dimethylantimoniodid im Unterschuß einzusetzen.

1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich an der Luft selbst entzündet.

Neben 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan entstehen durch Einbau weiterer Moleküle höher siedende Produkte, wie zum Beispiel $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_8\text{OSiMe}_3$, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig untersucht wurden.

3.6.5 Spektroskopische Untersuchungen von

1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan

3.6.5.1 Schwingungsspektren

Das Infrarotspektrum der Mischung von Trimethylchlorosilan und Dimethylantimoniodid zeigte schon nach wenigen Minuten eine neue Absorption bei 330 cm^{-1} . Sowohl Trimethyliodosilan ($\nu_{\text{SiI}} = 331\text{ cm}^{-1}$)⁹¹ als auch Dimethylantimonchlorid⁹² ($\nu_{\text{SbCl}} = 330\text{ cm}^{-1}$) absorbieren in diesem Bereich. Die Tab. 10 gibt die erhaltenen Schwingungen sowie ihrer Zuordnung an.

3.6.5.2 ^1H -NMR- und MS-Spektren

Die ^1H -NMR-Signale lassen sich leicht zuordnen. $\text{Me}_3\text{Si-}$ gibt ein Singulett bei 0,06ppm (9H). Das Singulett der $\text{Me}_2\text{Sb-}$ Gruppe (6H) erscheint bei 0,65ppm, die Multipletts von $-(\text{CH}_2)_4\text{O-}$ Gruppe liegen bei 1,5ppm (6H) und 3,5ppm (2H). Die Spektren wurden in Benzol als internem Standard gemessen.

Die MS-Spektren wurden bei $25^\circ/30\text{eV}$ aufgenommen. Die Werte beziehen sich hier auch auf ^{121}Sb -haltige Ionen. Ihre Daten sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 10: Schwingungsspektrum von $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$

Schwingung	$\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$
$\nu_1 (\text{CH})$	2950 (st)
$\nu_2 (\text{CH})$	1425 (m) 1380 (m)
$\tau_2 (\text{CH})$	1290 (m) 1250 (st) 1220 (st)
$\nu_3 (\text{SiOC})$	1170 (m) 1098 (st)
$\delta (\text{CH}_3)$	1032 (m) 950 (m) 865 (st)
$\rho (\text{CH}_3)$	750 (s)
$\nu (\text{SiC}_3)$	682 (s) 608 (st)
$\nu (\text{SbC})$	590 (m) 508 (st) 320 (m) 290 (m)

Tab. 11: MS-Daten von $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$

m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung
297	2	$\text{M}^+ + \text{H}$
281	100	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$
225	70	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 4\text{CH}_2$
165	5	Me_2SbCH_2
151	5	Me_2Sb

3.6.6 Zusammenfassung des Verhaltens der
Dimethylantimonhalogenide gegenüber
Magnesium und Me_3SiCl in THF

Die Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit Me_3SiCl in THF verlaufen unter gleichen Bedingungen, recht unterschiedlich, abhängig von dem jeweiligen Halogenidrest.

Während Dimethylantimonchlorid bei Anwesenheit von Magnesium und Trimethylchlorsilan unvollständig unter Bildung von Tetramethyldistiban reagiert und zu 50%

unzersetzt wieder gewonnen wurde, verlief die Reaktion von Dimethylantimonbromid abhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner, einmal unter vollständiger Bildung von Tetramethyldistiban, ein anderesmal unter Bildung von Distiban und THF-Spaltprodukten.

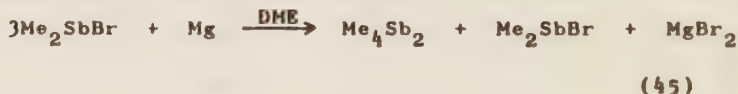
Im Fall von Dimethylantimoniodid erfolgte eine Austauschreaktion der Halogenidgruppen, so daß Trimethyl-iodsilan gebildet wurde. Dies reagierte, wie auch von Voronkow^{93,94} beschrieben wurde, unter Spaltung des THF und es bilden sich Sb- und Si-haltige Produkte.

3, 7 Reaktionen von Dimethylantimonhalogeniden mit Magnesium in DME und in Ether

Wie schon berichtet wurde, verläuft die Umsetzung von Me_2SbBr mit Magnesium in THF quantitativ, unter Bildung von Tetramethyldistiban. Unter Verwendung von DME und Diethylether als Lösungsmittel, wurden die oben genannten Reaktionen der Dimethylantimonhalogenide (Me_2SbBr und Me_2SbI) wiederholt, um zu untersuchen, ob die Veränderung des Lösungsmittels den Reaktionsablauf beeinflusst.

3.7.1 Verhalten von Me_3SbBr gegenüber Magnesium
in DME

Dimethylantimonbromid wurde zu einer DME/Magnesium-Suspension langsam zugetropft, wobei das Gemisch exotherm reagierte. Nach 12-stündigem Rühren und Destillation im Vakuum der Endprodukte, wurde Tetramethyldistibban und ein Teil des angesetzten Dimethylantimonbromids isoliert. (Versuch 13).



Das Ersetzen des Lösungsmittels THF durch DME führt also zu einer nicht quantitativen Distibbanbildung. Es wird angenommen, daß der nichtcyklische Ether DME, die quantitative Bildung der grignardähnlichen Verbindung verhindert, so daß nur ein Teil (ca. 50%) des Ausgangsproduktes wiedergewonnen werden konnte.

3.7.2 Verhalten von Dimethylantimoniodid gegenüber Magnesium in DME

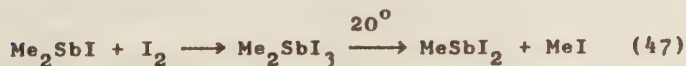
Im Gegensatz zu den bisherigen Befunden (Kap. 4.3) verläuft die Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Magnesium in DME unter Disproportionierung der Ausgangsverbindung und Bildung vom Methylantimoniodid.

Nach der Zugabe von Dimethylantimoniodid zu der aus Magnesium und DME vorbereiteten Suspension und mehrstündigen Rühren des Gemisches, wurde dies abdestilliert. Dabei sublimierte in den Kühler eine nadelförmige Substanz, die als Methylantimoniodid identifiziert wurde. Anschließend tropfte in der Vorlage unumgesetztes Dimethylantimoniodid. (Versuch 14).



Das nach Gl. (46) entstehende Trimethylstibin wurde in der Kühlfalle nachgewiesen.

Die Disproportionierung von Dimethylantimoniodid in DME führt zu einem neuen Syntheseweg des Diiodids. Diese Verbindung war bisher nach Brodereson et. al.²⁴ aus dem instabilen Dimethylantimontriliodid bei Raumtemperatur zugänglich (Gl. (47)).



Methylantimondiodid ist eine orangerote, kristalline Verbindung, die relativ luft- und feuchtigkeitsunempfindlich ist (Versuch 14).

Das IR-Spektrum zeigt die erwartete Sb-C-Schwingung bei 620cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Singulett der Methylgruppe bei 1,84ppm (3H). Das aufgenommene MS-Spektrum bestätigte die Identifizierung von Methylantimondiodid. Die Tabelle 12 zeigt die erhaltenen MS-Daten:

Tab. 12: MS-Daten von MeSbI_2 (70eV/100°)

m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung
390,00	69,64	MeSbI_2
375,00	55,90	SbI_2
262,50	77,60	MeSbI
247,50	63,00	SbI
120,99	52,86	Sb
135,00	17,84	MeSb
127,95	49,33	I

3.7.3 Verhalten von Dimethylantimoniodid gegenüber Magnesium in Et₂O

Zu einer Magnesium/Et₂O - Suspension wurde Dimethylantimoniodid langsam zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren verfärbte sich die Lösung schwarz. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels und anschließender Vakuumdestillation wurde etwa 90% des angesetzten Ausgangsproduktes erhalten.



Es wurde also festgestellt, daß Dimethylantimoniodid, wie im Fall der Umsetzung mit Magnesium in THF, keine Reaktion zeigt. (Versuch 15).

3.8 Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlorsilan und Magnesium in Et₂O

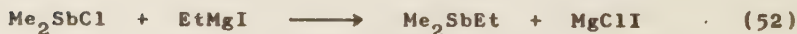
Nachdem das Verhalten (Kap. 4.7.3) von Dimethylantimoniodid gegenüber Magnesium in Diethylether untersucht wurde, war es vom Interesse zu überprüfen, wie sich Dimethylantimoniodid mit Magnesium in Et₂O bei Anwesenheit von Trimethylchlorsilan verhält.

Trimethylchlorsilan wurde zu der Me₂SbI/Et₂O-Lösung über Magnesium langsam zugetropft. Am Anfang zeigte sich keine Reaktion. Nach etwa 15min fiel

ein weißflockiger Niederschlag aus, der sich jedoch später auflöste. Die Lösung verfärbte sich schlagartig grau. Nach weiterem Rühren wurde die Lösung gelblich klar und eine schwarze Schicht bedeckte die Magnesiumspäne. Anschließend wurden alle bis 39° siedenden Komponente destillativ abgetrennt. Zurück blieb ein schwarzer Feststoff, der sich an der Luft selbst entzündete.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Destillats zeigte neben den Et_2O - Signalen, die Singulets von Me_3SiCl bei 0,14ppm und von Hexamethyldisiloxan bei 0,9ppm, sowie ein Triplett bei -1,39ppm, das nicht zugeordnet werden konnte. Im IR-Spektrum des Destillats ist die (Si-O)-Valenzschwingung bei 1080cm^{-1} aufzufinden, so wie die (Sb-C)-Schwingung bei 510cm^{-1} .

Es wird angenommen, daß hier eine Ether-Spaltung nach Gl.(49)-(53) abgelaufen ist:



Hexamethyldisiloxan konnte durch Vergleichsspektren identifiziert werden.

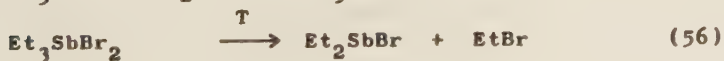
Weitere Versuche die Produkte destillativ zu trennen, hatten keinen Erfolg. Im Rahmen der Bemühungen das Dimethylethylstibin zu isolieren, wurde daher in die Et₂O-Lösung Brom getropft. Es wurde eine starke exotherme Reaktion beobachtet. Im Reaktionskolben bildeten sich zwei Phasen. Die obere Schicht erwies sich als ein etherisches Gemisch von Me₃SiCl und Me₃SiOSiMe₃. Die untere, eine hellbraune, luftstabile, ölige Flüssigkeit, konnte mit Hilfe der CH-Analyse als Me₂EtSbBr₂ indentifiziert werden.



Eine spektroskopische Charakterisierung war auf Grund der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung nicht möglich (Versuch 24).

3.9 Diethylantimonhalogenide

Triethylstibin reagiert mit Brom in etherischer Lösung zu Triethylantimondibromid. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu der entsprechenden Methylverbindung, eine orange, übelriechende, feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeit, die sich im Vakuum zu Diethylantimonbromid zersetzt.



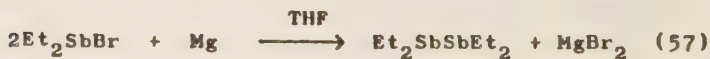
Eine entsprechende Darstellung von Diethylantimoniodid wird bisher in der Literatur nicht erwähnt. Die Versuche Triethylantimoniodid aus Triethylstibin und I_2 darzustellen, führten nicht zu dem erwünschten Ergebnis, sondern ergaben direkt Diethylantimoniodid.

Ein anderer Weg zur Herstellung von Diethylantimoniodid durch Spaltung Tetraethyl-distiban wird von Doak, Freedmann erwähnt, ohne aber daß genaue Angaben gemacht werden.

Die Spaltung von Tetraethyl-distiban wurde bei Raumtemperatur in Pentan durchgeführt, und wird ausführlich im Kap. 4.10.2 besprochen.

3.9.1 Verhalten von Diethylantimonbromid gegenüber Magnesium und Tetrahydrofuran

Diese Umsetzung wurde unter gleichen Bedingungen wie bei der Reduktion von Dimethylantimonbromid mit Magnesium in THF durchgeführt und ergab Tetraethyl-distiban in guter Ausbeute. Die Färbung der Reaktionslösung legte auch hier nahe, daß sich, stabilisiert durch den cyclischen Ether eine grignardähnliche Spezies $Et_2SbMgBr$ gebildet hat (Versuch 31).



Tetraethyl-distiban ist eine stark luftempfindliche,

gelbe Flüssigkeit, die eine ähnliche Thermochromie, wie das Tetramethyldistiban (s. Kap. 4.2.1), aufweist. Die Verbindung wurde aufgrund ihres ^1H -NMR-Spektrums, (höchstes Signal des Ethylmultipletts bei 1,27ppm gegen Benzol, als interner Standard), ihrer IR-Daten, (ν_{SbC} bei 495cm^{-1}) sowie ihrer massenspektroskopischen Daten ($(\text{M}^+ \text{C}_8\text{H}_{20}^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}) \text{ m/e} = 360$) und der Elementaranalyse identifiziert.

3.9.2 Verhalten von Diethylantimoniodid gegenüber Magnesium in Tetrahydrofuran

Diethylantimoniodid verhält sich gegenüber Magnesium in THF entsprechend der analogen Methylverbindung. Es wurde nach der Zugabe von Diethylantimoniodid zur Magnesium-THF-Suspension, zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das Ausgangsprodukt isoliert.



Das ^1H -NMR-Spektrum ergab das höchste Signal des Ethylmultipletts bei 1,01ppm, sowie die IR-Daten die übliche (SbC)-Schwingung bei 490cm^{-1} . Die CH-Analyse (s. Vers. 32) half außerdem zur Bestätigung dieser Aussage.

3.10 Umsetzungen von Tetraalkyldistibanen mit Iod

3.10.1 Umsetzung von Tetramethyldistiban mit Iod

Nach Angaben der Literatur⁹ reagiert Tetramethyldistiban mit Halogenen unter Spaltung der Sb-Sb-Bindung und bildet Dimethylantimonhalogenide.

Die Reaktion von Tetramethyldistiban mit Iod wurde in Pentan durchgeführt. Nach 5-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgetrennt und das Abdestillieren des Rückstandes lieferte eine gelbe, ölige, luftempfindliche Flüssigkeit, die sich nach der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren als ein Gemisch herausstellte. Neben dem Singulett von nicht umgesetztem Tetramethyldistiban erschien bei 1,24 ppm das Methylsignal von Dimethylantimoniodid sowie weitere Singuletts bei 0,18 ppm, 0,04 ppm und 0,02 ppm, die nicht zugeordnet werden konnten.

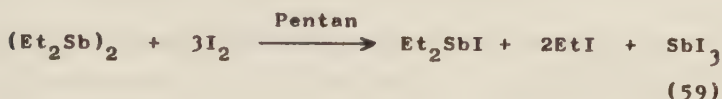
Das IR-Spektrum ergab bei 510 cm^{-1} die erwartete $\nu(\text{SbC})$ -Schwingung und konnte nicht zur Identifizierung des Gemisches herangezogen werden.

Weitere Bemühungen des Gemisch destillativ zu trennen blieben ohne Erfolg (Versuch 25).

3.10.2 Umsetzung von Tetraethyldistiban mit I₂

Bei der Umsetzung von Tetraethyldistiban mit Iod in Pentan entstand Diethylantimoniodid neben Antimontriodid.

Diethylantimoniodid wurde destillativ vom Reaktionsgemisch abgetrennt, wobei SbI₃ als roter, kristalliner Feststoff im Reaktionskolben zurück blieb.



Wie die Gleichung 59 zeigt, handelt es sich hier nicht nur um eine Antimon-Antimon-Spaltung mit Iod, wie es in der Literatur⁹ angegeben ist, sondern auch um eine Spaltung der Antimon-Kohlenstoff-Bindung, die zur Bildung von Antimontriodid führt (Versuch 26).

Die Tab. 13 gibt den Vergleich der IR-Daten von Diethylantimoniodid und Tetraethyldistiban.

Die IR-Daten wurden durch Vergleich mit den publizierten Daten von Triethylstibin⁹¹ zu geordnet.

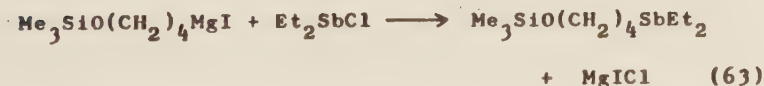
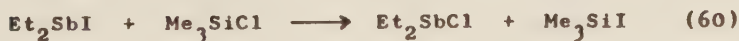
Tab. 13: IR-Daten von Diethylantimonidid und Tetraethyl-
distiban (in cm^{-1})

Schwingung	Et_2SbI	$\text{Et}_2\text{SbSbEt}_2$
$\nu_a(\text{CH}_3), \nu_a(\text{CH}_2)$	2980 st	2900 st
$\nu_s(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_2)$	2875 st 2710 s	2860 st 2720 s
$\delta_a(\text{CH}_3), \delta_a(\text{CH}_2)$	1450 st 1410 m	1450 st 1420 m
$\delta_s(\text{CH}_3), \delta_s(\text{CH}_2)$	1370 st 1225 s	1370 st 1225 s
$\rho_w(\text{CH}_3), \rho_t(\text{CH}_2)$	1185 st	1175 st
$\rho_r(\text{CH}_3)$	1020 m	1020 st
$\nu(\text{CC})$	960 m	955 m
$\rho(\nu)(\text{CH}_2)$	670 st	680 st
$\nu(\text{SbC})$	490 st	490 st
	285 s	

3.11 Reaktion von Diethylantimoniodid mit Me_3SiCl und Magnesium in THF

Trimethylchlorsilan wurde zu einer THF-Lösung von Diethylantimoniodid über Magnesium langsam zuge-
tropft. Das Reaktionsgemisch reagierte dabei stark
exotherm. Es wurde noch weitere 6 Stunden bei Raum-
temperatur gerührt und anschließend wurden die Kompo-
nenten destillativ abgetrennt. Wie im Fall der
Reaktion von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlor-
silan, nahm das Lösungsmittel THF an der Reaktion
teil. Es bildete sich 1-Diethylstibino-4-trimethyl-
siloxibutan⁶⁰.

Um eine vollständige Reaktion zu erreichen, war
es vom Vorteil Diethylantimoniodid im Unterschub ein-
zusetzen.



1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan ist eine
farblose, hydrolyse- und luftempfindliche Flüssigkeit,

die sich an der Luft selbst entzündet. Wie bei der Umsetzung der Methylverbindung, entstehen auch hier durch Einbau von weiteren THF-Molekülen höhersiedende Produkte, die noch nicht vollständig identifiziert werden konnten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan zeigt bei 1,2ppm das Multipllett der Et_2Sb -Gruppierung (10 H), bei 0,12ppm das Singulett der Me_3Si -Gruppe (9H) und noch ein Multipllett bei 1,7ppm (6H) und bei 3,5ppm (2H) für $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$.

Im IR-Spektrum erscheinen die für die obengenannte Verbindung charakteristischen Schwingungen, $\nu(\text{SiOC})$ bei 1095cm^{-1} , $\nu(\text{SiC}_3)$ bei 605cm^{-1} und 590cm^{-1} und für $\nu(\text{SbC})$ bei 495cm^{-1} , 320cm^{-1} und 290cm^{-1} .

Die Tabelle 14 gibt die Zuordnung der erhaltenen Schwingungen von 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan ausführlicher an.

Die aufgenommenen Massenspektren sowie die Elementaranalyse halfen zur Identifizierung der Verbindung (s.Tab.15) und Versuch 33.

Tab. 14: IR-Spektrum ⁺ von 1-Diethylstibino-4-siloxibutan
(Angaben in cm⁻¹)

Schwingung	Zuordnung
$\nu_{as} CH$	2975 st
$\nu_s CH$	1445 m , 1425 m, 1380m, 1249 st, 1221 s
$\nu SiOC$	1160 s, 1095 st
ρCH_3	870 m, 839 st, 745 m
νSiC_3	680 m, 605 s
νSbC	590 m, 495 m, 320 s, 290 s

+ Film

Tab. 15: MS-Daten von 1-Diethylstibino-4-trimethyl-siloxibutan⁺ (Werte für ¹²¹Sb ¹²³Sb aufgeführt)

m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung
309	1	M ⁺ - CH ₃
295	100	M ⁺ - C ₂ H ₅
281	5	M ⁺ -CH ₃ -C ₂ H ₅ + H
267	12	M ⁺ -2C ₂ H ₅ + H
208	18	Et ₃ Sb

+ MS-Sp. 70eV /50°

3.11.1 Umsetzung von 1-Diethylstibino-4-trimethyl-siloxibutan mit Brom

1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan zeigt ähnliches chemisches Verhalten wie Triethylstibin. Es war also vom Interesse zu untersuchen, ob diese Verbindung durch Anlagerung von Brom, Dibromide bildet.

Zu einer Lösung der oben genannten Verbindung in Pentan wurde Brom langsam zugetropft. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich deutlich, so daß mit Eis/Wasser-Mischung gekühlt wurde.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb im Reaktionskolben eine braune, ölige Flüssigkeit zurück, die sich als leicht löslich in organischen Lösungsmittel, schwerlöslich dagegen in anorganischen Säuren erwies (Versuch 34).



Diese Verbindung zeigte sich relativ luftstabil und feuchtigkeitsunempfindlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum ergibt bei 0,14ppm ein starkes Singulett für die Me_3Si -Protonen (9H), ein Multiplett bei 1,24ppm für die Et_2Sb -Gruppierung (10H) und bei 2,58ppm und 3,34ppm die Multipletts für die $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - Gruppe (2H).

Das IR-Spektrum ähnelt sehr stark dem der nicht-bromierten Verbindung, wobei die SbC -Schwingung bei 520 cm^{-1} erscheint.

Die CH-Analyse bestätigte die Identifizierung der Verbindung.

3.11.2 Zusammenfassung der Ergebnisse des Verhaltens von Et_2SbX gegenüber Mg in THF und Me_3SiCl

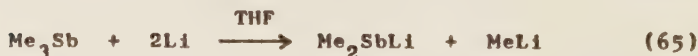
Diethylantimonbromid sowie Diethylantimoniodid verhalten sich gegenüber Magnesium in THF ähnlich wie die entsprechenden Dimethylantimonhalogenide. Das Bromid bildet bei starker exothermen Reaktion, Tetraethyl-di-

stiban, dagegen zeigt das Iodid absolut keine Reaktion.

Die Umsetzung von Diethylantimoniodid verläuft hier auch unter Halogenaustausch mit dem Trimethylchlorsilan, sodaß das entstehende Trimethyliodsilan das Lösungsmittel THF, spaltet. Das aus 1-Trimethylsiloxi-4-butan und Mg gebildete Grignardreagens setzt sich mit dem Diethylantimoniodid um, unter Bildung von 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan.

3.12 Umsetzung von Trimethylstibin mit Lithium

In Fortsetzung der Bemühungen Dimethyl-trimethylsilylstibin darzustellen, wurde versucht, Dimethyl-lithiumantimonid bei Raumtemperatur in THF bzw. DME darzustellen und anschließend mit Trimethylchlorsilan nach Gleichungen (65) und (66) umzusetzen.



Die Umsetzung von tert. Stibinen mit Lithium in THF ist in der Literatur ^{33, 37, 95} nur bei tiefen Temperaturen beschrieben. Häufig wird aber bei so einer Umsetzung die Phenylverbindung ⁹⁶ verwendet. Die in der Literatur

angegebenen Arbeitstechniken entsprechen denen, die sich bei der Synthese von analogen Arsenverbindungen^{96,97} bewährt haben. Weitere Autoren⁹⁸⁻¹⁰¹ berichten von Darstellungen und Reaktionen von Trimethylstibin mit Natrium, die aber in flüssigem Ammoniak durchgeführt wurden.

Trimethylstibin wurde als azeotropes Gemisch mit THF aus dem Grignardreagens erhalten und mit Lithium-Draht mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, ohne daß eine Reaktion nachweisbar war (Versuch 35).

3.12.1 Umsetzung von Trimethylantimondibromid

Lithium und Trimethylchlorsilan

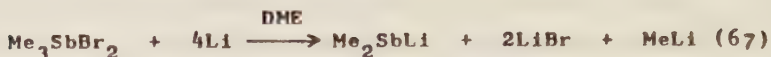
Nach Morgan und Davies wird Trimethylantimondibromid mit Zinkstaub zu Trimethylstibin reduziert.

Es wurde untersucht, ob eine ähnliche Reduktion bei Raumtemperatur stattfindet und das entstehende Trimethylstibin doch mit Lithium weiter reagiert.

Die Versuche wurden zunächst in THF und anschließend in DME durchgeführt, da festgestellt wurde, daß Trimethylantimondibromid in diesem Lösungsmittel besser löslich ist (Versuch 36).

Trimethylantimondibromid wurde etwa 4 Stunden mit Lithiumstückchen in DME gerührt, ohne daß sich eine Reaktion zeigte. Plötzlich reagierte das Reaktionsge-

misch stark exotherm, indem sich die gelbliche DME-Lösung grau färbte.



Es wurde sofort mit Eis/Kochsalz gekühlt und nun entstand eine rotgefärbte Lösung^{102,103}, die auf die Bildung von Me_2SbLi hindeutete. Nach weiterem Rühren bei -10° wurde die rote Lösung vom überschüssigen Lithium abdekantiert, wobei sie sich zersetzte.

Weitere Versuche in DME bei Raumtemperatur oder bei -30° blieben ohne Erfolg.

Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung, die vor dem Eintreten der roten Färbung aufgenommen wurden, geben die Singulettts von Trimethylstiban und Tetramethyldistiban. Es ist also anzunehmen, daß Trimethylantimonidibromid nur zu einem Teil zu Tetramethyldistiban reduziert wird. Ferner kann das sehr empfindliche Me_2SbLi entstehen, das aber oberhalb -20° rasch zerfällt.

3.12.1 Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlorsilan und Magnesium

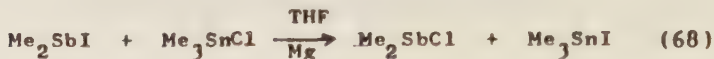
Bei der Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Trimethylchlorstannan und Magnesium war es von Interesse zu untersuchen, ob die Reaktion ähnlich abläuft wie im Fall von Trimethylchlorsilan oder ob eine Antimon-Zinn-Bindung geknüpft wird.

Zu einer THF-Lösung von Dimethylantimoniodid über Magnesiumspänen wurde langsam Trimethylchlorstannan zutropft, das einen Farbumschlag von gelb nach grün-schwarz bewirkte. Das Reaktionsgemisch reagierte stark exotherm. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgedampft und dann nach der Destillation eine gelbliche übelriechende Flüssigkeit isoliert. Im Reaktionskolben blieb neben abgeschiedenem Antimon ein weißgelblicher Feststoff zurück.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Flüssigkeit zeigte bei 1,01 ppm und bei 0,08 ppm zwei Singulets, die den Me_2Sb - und Me_3Sn -Gruppierungen zugeordnet wurden ($J: ^1\text{H-C-}^{117/119}\text{Sn} = 44/40 \text{ Hz}$).

Es wird angenommen, daß die Reaktion von Dimethyl-

antimoniodid mit Trimethylchlorstannan auch unter Halogenaustausch abläuft, sodaß sich gemäß Gleichung (68), Dimethylantimonchlorid und Trimethyliodstannan bildet.



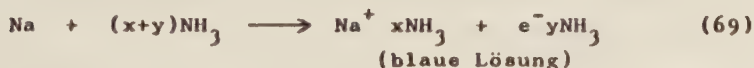
Das entstehende Trimethyliodstannan spaltet jedoch nicht das Lösungsmittel (Versuch 46).

Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Schwingungen für SnC bei 535cm^{-1} und SbC bei 505cm^{-1} . Die bei 335cm^{-1} aufgetretene Schwingung ist, ähnlich wie im Fall von $(t\text{-Bu})_2\text{SbCl}$, der SbCl-Gruppierung zuzuordnen.

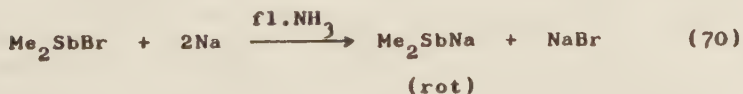
Es zeigt sich also hier, daß bei der Reaktion von Me_2SbI und Me_3SnCl keine Antimon-Zinn-Bindung gebildet wird, sondern ein Halogenaustausch und damit die Bildung neuer Stannyl- und Antimonhalogeniden vorherrscht.

3.13 : Umsetzungen von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorstannan

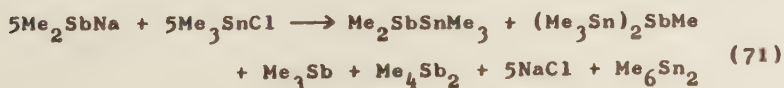
Die im Titel angegebenen Reaktionen wurden mehrmals in veränderter Form durchgeführt (Versuch 47-52). Die Variationen bezogen sich dabei auf die Art, das Antimonid herzustellen, das nicht isoliert, sondern in Lösung weiter verarbeitet wurde. Seine Bildung sollte an der tiefroten Färbung der vorher durch Natrium blau gefärbten Ammoniaklösung zu erkennen sein.



Im ersten Versuch (Vers. 47) wurde das Antimonid durch Zugabe von Dimethylantimonbromid zu Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt.



Die Umsetzung von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorstannan ergab Dimethyl(trimethylstannyl)stibin, Bis(trimethylstannyl)methylstibin und Tetramethyldistiban als identifizierte Produkte.



Tetramethyldistiban wurde in der Kühlfalle, die der Destille nachgeschaltet war, aufgefunden. Ein gewisser Anteil des Distibans befand sich auch in der ersten Fraktion des Destillats die jedoch zu ca.80% aus Dimethyl(trimethylstannyl)stibin bestand.

Im ^1H -NMR-Spektrum der 1. Fraktion zeigte sich für Tetramethyldistiban und den Dimethylstibino-Rest des Hauptproduktes kein getrenntes Signal. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse im Spektrum ($\text{Me}_3\text{Sn}:\text{Me}_2\text{Sb}$ 1:1 ; für Dimethyl(trimethylstannyl)stibin zu erwarten 3:2) lassen sich unter der erwähnten Annahme der Anwesenheit von 20% Tetramethyldistiban neben 80% Dimethyl(trimethylstannyl)stibin deuten.

Nicht nur das Me_3Sn -Signal ist von $^{117,119}\text{Sn}$ -Satellitensignalen umgeben, sondern auch das Me_2Sb -Signal. Die Deutung dieser Signale als Resultat der ^1H -C-Sb- $^{117,119}\text{Sn}$ -Kopplungen entspricht Beobachtungen an Hexamethyldistannan, wo ebenfalls Kopplungen mit dem zur Methylgruppe β -ständigen Zinnatom beobachtet wurden¹⁰⁴.

Überraschend ist jedoch die Größe der Kopplungskonstanten, die in dem für α -ständige Zinnatome üblichen Bereich liegt. Interessanterweise entsprechen die Intensitätsverhältnisse der Satellitensignale den für die Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SnSbMe}_2$ zu erwartenden Werten.

Die Deutung des ^1H -NMR-Spektrums wird durch die Befunde des Massenspektrums gestützt. Neben den Molekül-

ionen von Me_4Sb_2 sind auch die von $\text{Me}_3\text{SnSbMe}_2$, $\text{MeSb}(\text{SnMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ zu beobachten. Die Intensität der Signale der mit zwei bzw. drei Trimethylzinnggruppen substituierten Stibine nimmt bei höherer Ofentemperatur (30°C , 50°C) drastisch zu. Dies stützt die Vorstellung, daß Scramblingreaktionen nach Gl. (74) und (75) von Temperaturerhöhungen begünstigt sind und . . . auch bei Verzicht auf eine Probenheizung im Massenspektrometer ablaufen.

Daß auch außerhalb des Massenspektrometers entsprechende Reaktionen ablaufen können, zeigt die Zusammensetzung der zweiten Fraktion der Destillation. Neben den in der ersten Fraktion aufgefunden Signalen von Me_4Sb_2 und $\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$ zeigen sich zwei neue Singulets, die sich nach Lage und Intensität dem $\text{MeSb}(\text{SnMe}_3)_2$ zuordnen lassen. Auch im Massenspektrum, das der ersten Fraktion ähnlich ist, lassen sich diese Substanzen nachweisen.

Die Tabellen 16, 17, 18 geben die erhaltenen IR-,
¹H-NMR- und MS-Daten dieser beiden Fraktionen an.

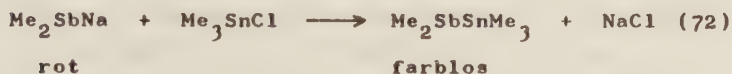
Angesichts der hohen Thermolabilität der Verbindungen erschien eine weitere destillative Trennung der Produktgemische wenig aussichtsreich zumal auch die Interpre-

Tab. 16: IR-Daten der I. und II.Fraktion der Umsetzung
 Me_2SbNa und Me_3SnCl in NH_3

Schwingung	I. Fraktion	II. Fraktion
$\nu(\text{CH})$	2980 st 2945 st	2980 st 2945 st
$\tau(\text{CH})$	1390 st 1080 m	1390 m 1080 m
$\rho(\text{CH}_3)$	808 m 755 st	808 m 755 m
$\nu(\text{SbC}_2)$	525 s 510 m	520 s 510 m
$\nu(\text{SnC}_3)$	498 st	498 st

tation der Spektren der Gemische es erlaubt, das Reaktionsgeschehen zu beschreiben.

Im ersten Reaktionsschritt (Gleichung (70)) ist sicherlich Dimethylnatriumantimonid entstanden, das sich durch die intensive Rotfärbung der Ammoniaklösung bemerkbar macht. Die Entfärbung der Reaktionslösung nach Zugabe von Trimethylchlorstannan entspricht Gl. (72).



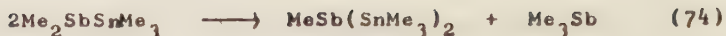
Das Auftreten der orangenFarbe nach diesem Vorgang weist auf die Entstehung von Me_4Sb_2 schon in dieser Stufe der Reaktion hin, da die Zugabe von Me_4Sb_2 zu fl. Ammoniak eine ähnliche Färbung erzeugt wie Versuch 49 zeigt. Die einfachste Erklärung für die Entstehung von Tetramethyldistiban wäre der Ablauf eines Metall-Halogen austauschs nach Gl. (73) in Konkurrenz zur Reaktion nach Gl. (70).



Wie Versuch 49 zeigt, verläuft die Spaltung von Tetramethyldistiban sehr viel langsamer als die hier untersuchte Reaktion von Dimethylantimonbromid.

Das Auftreten von Methylbis(trimethylstannyl)stibin in der 2. Fraktion, ebenso wie das von Tris(trimethylstannyl)stibin läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (74).

und (75) deuten.



Das nach den Gleichungen zu erwartende Me_3Sb sollte unter den gewählten Reaktionsbedingungen in die (nicht genauer untersucht) Schmutzfalle kondensieren.

Um die Herkunft des Distibans in Versuch 47 abzuklären und die Reaktionsbedingungen genauer kennenzulernen, wurde in V48 entsprechend den Angaben von Shewchuk und Wild¹⁰³, Natrium zu Dimethylantimonbromid zugegeben. Bei diesen Bedingungen sollte zunächst nach Zugabe der halben Natriummenge nach Gleichungen (70) und (73) Tetramethyldistiban gebildet werden, dessen Spaltung zu Dimethylnatriumantimonid nach Gleichung (76) im zweiten Reaktionsschritt angestrebt war.



Die nur wenig intensive Rotfärbung nach Zugabe des vollen Natriumanteils, sowie der Umschlag nach gelb der Trimethylchlorstannanzugabe zeigte, daß die Spaltung nach Gl.(76) nicht vollständig abgelaufen war. Dies führte zu einem sehr hohen Gehalt an Tetramethyldistiban im Produkt.

Tab. 17: ^1H -NMR-Daten der erhaltenen Produkte bei den Umsetzungen von Me_2SbBr und Me_3SnCl mit Na in fl. Ammoniak.

Vers. Nr. 47	Verbindung	Zuordnung ppm	Kopplungskonstant. I (Hz)
I. Fr.	$\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$	0,26 (9H)	$I_{^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}} : 49$
	80%	0,86 (6H)	$I_{^1\text{H-C-}^{117}\text{Sn}} : 47$
	$\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$	0,89 (3H)	$I_{^1\text{H-Sb-}^{117}\text{Sn}} : 41$ —
II. Fr.	$\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$	0,26 (9H)	$I_{^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}} : 49$
		0,86 (6H)	$I_{^1\text{H-C-}^{117}\text{Sn}} : 47$
	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbMe}$	0,38 (18H)	$I_{^1\text{H-Sb-}^{117}\text{Sn}} : 41$
48		0,87 (3H)	$I_{^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}} : 50$
			$I_{^1\text{H-C-}^{117}\text{Sn}} : 48$
			$I_{^1\text{H-C-Sb-}^{119}\text{Sn}} : 48$ $I_{^1\text{H-C-Sb-}^{117}\text{Sn}} : 46$
49	$\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$	0,83 (3H)	—
	80%		
49	Me_3SnCl	0,19 (6H)	
49	$\text{Me}_3\text{SnSbMe}_2$	0,24 (9H)	s.o.
	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	0,26 (8H)	

Tab. 18: MS-Daten der I. und II. Fraktion der Umsetzung von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorsilan in fl. Ammoniak (Versuch 47)

Zuordnung	I. Fraktion		
	20eV, 20° m/e	rel. Int. (%)	15eV, 30° m/e rel. Int. (%)
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$			614 1
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SbMe}$			601 (599) 20 60
Sb_4	488 10		488 18
SbSn_2Me_7	464 6		464 60 465 80
SbSn_2Me_6	451 (449) 7		451 80 451 90
SbSn_2Me_5	437 (434) 2		
SbSnMe_4	422 (419) 2		
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2$	329 3		329 60 329 90
$\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$	316 2		316 5

Tab. 18: (Fortsetzung)

Zuordnung	I. Fraktion			
	20eV, 20° m/e	rel. Int. (%)	15eV, 30° m/e	15eV, 50° m/e rel. Int. (%)
$\text{Me}_3\text{SnBr} - \text{Me}$	229	100	229 5	229 5
Me_3Sn	165	80	165 75	165 100
Me_2Sb	151	60	151 30	151 20

Die in Klammer angegebene Werte geben die ausgerechnete theoretische Daten an.

Tab. 18a: MS-Daten der II. Fraktion (Versuch 47)

Zuordnung	II. Fraktion			
	15eV, 20° m/e rel. Int. (%)	13eV, 20° m/e rel. Int. (%)	13eV, 20° (hoh. Druck) m/e rel. Int. (%)	13eV, 60° m/e rel. Int. (%)
(Me ₃ Sn) ₃ SbMe			601 100	601 100
SbSn ₂ Me ₇	464 1	464 30	464 80	464 50
SbSn ₂ Me ₆				451 20
SbSnMe ₄				422 20
(Me ₃ Sn) ₂	329 1	329 1		329 30
Me ₂ SbSnMe ₃	316 20	316 20	316 80	316 30
MeSbSnMe ₃	304 100	304 100	304 50	304 20
Me ₃ SnSb		286 30	286 80	289? 30
Me ₃ Sn	165 80	165 40	165 100	165 90

Tab. 18a: (Fortsetzung)

Zuordnung	II. Fraktion				
Sb	151	20	151	20	151 20

Metastabile Signale beider Fraktionen

$m_{\text{beob.}}^+$	Übergang	$m_A^+ \text{ — } m_A^+ + (m_A \text{ — } m_E)$
172-180	464 —	286 + 178
292-302	601 — (bei T 30° dominiert Sn_3Sb)	422 + 180

Die MS-Spektren beider Fraktionen enthalten $\text{MeSb}(\text{SnMe}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$, Me_4Sb_2 und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$

Um die Bedingungen der Spaltung von Tetramethyldistiban genauer zu untersuchen, wurde dies in Vers. 49 als Ausgangsprodukt eingesetzt. Obwohl nach der Zugabe geringer Natriummengen die gewünschte Farbreaktion eintrat, blieb nach Zugabe des stöchiometrischen Natriumanteils die Reaktionsmischung blau, was einen noch vorhandenen Überschuß an Alkalimetall anzeigt. Dieser blieb auch nach längerem Rühren und weiterer Zugabe von Distiban bestehen.

Erst nach der Zugabe von Trimethylchlorstannan wurde die Mischung rot. Offenbar war nach Gl. (77) Trimethylstannylnatrium entstanden.



Dieses wurde mit Dimethylantimonbromid bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt.

Die Hauptprodukte dieser Umsetzung waren Tetramethyldistiban, das ^1H -NMR. spektroskopisch durch Zugabe einer authentischen Probe identifiziert wurde, sowie Hexamethyldistannan, das im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der typischen Satellitenbanden leicht zu charakterisieren ist. Die im Me_3Sn -Bereich zusätzlich beobachtete kleinere Bande ist wahrscheinlich auf $\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$ zurückzuführen.

Der Reaktionsverlauf und die Produktverteilung zeigen, daß die Spaltung von Tetramethyldistiban nach Gl.(76) nicht zur problemlosen Darstellung des Natriumdimehylantimonids geeignet ist.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für Lösungen von Me_2SbNa stellt nach Meinema die Reduktion von Trimethylstibin bzw. Trimethylantimondibromid entsprechend den Gleichungen (78) und (79) dar.



Das so hergestellte Me_2SbNa wurde, nach Zerstörung von Methylnatrium durch die Zugabe einer stöchiometrischen Menge von Ammoniumchlorid als rote Lösung erhalten, die durch die Reaktion mit Trimethylzinnchlorid entfärbt wurde.

Anhand der ^1H -NMR-Spektren ließen sich die Produkte identifizieren. 80% der Ausbeute bestand danach aus Tetramethyldistiban und Hexamethyldistannan während Trimethylstannyl(dimethyl)stibin lediglich in 20% der Ausbeute entstanden war.

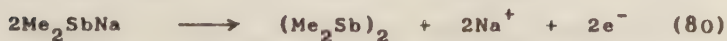
3.13.1 Ergebnis der Versuchsreihe: Umsetzungen
von Me_2SbNa mit Me_3SiCl

Als Ergebnis der Umsetzungen von Dimethylnatriumantimonid mit Trimethylchlorstannan zeigt sich:

1. Dimethylnatriumantimonid reagiert mit Trimethylchlorstannan zu $\text{Me}_2\text{SbSnMe}_3$, einer thermolabilen Verbindung, die in der Wärme $\text{MeSb}(\text{SnMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ als zinnhaltige Komponenten liefert.
2. Die gewählten Methoden eignen sich alle zur Darstellung von Me_2SbNa -Lösungen, wenn auch der Gehalt sehr stark variiert. Die besten Ausbeuten wurden bei der raschen Zugabe von Me_2SbBr zu Natriumlösungen erzielt.
3. Bei jedem Versuch entstand Tetramethyldistiban, häufig neben Hexamethyldistannan. Die Ausbeuten dieser Produkte variierten zwischen ca. 20% und 80%. Dieses Ergebnis entspricht teilweise den Befunden von Shewchuk, der bei Umsetzungen von entsprechend den Bedingungen von Versuch 48 hergestellten roten Lösungen von Me_2SbNa mit Arylhalogeniden ebenfalls Me_4Sb_2 in 80%-90%-iger Ausbeute erhielt¹⁰³.

Während Shewchuk diesen Befund mit der etwas willkürlich erscheinenden Annahme einer oxidativen

Eliminierung nach Gl. (80) erklärt, deuten die vorliegenden Befunden eher auf einen Metallhalogen-Austausch nach Gl. (81) hin, der, den Reaktions-

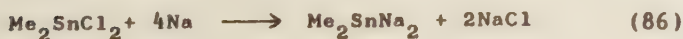


schritten gemäß Gl. (82) und (83) vorgelagert, das Produktspektrum erklären könnte.



Auch die in den Versuchen 50 und 51 gewonnenen Ergebnisse belegen den oben beschriebenen Befund, daß die Verknüpfung, unter Bildung der gleichatomigen Produkte wie Tetramethyldistiban und Hexamethyldistiban bevorzugt ist, gegenüber einer Sb-Sn-Verknüpfung. Dies gilt auch, wenn Trimethylstannyl-natrium bzw. Dimethylstannyldinatrium als Ausgangsprodukt gewählt wird. Letzteres sollte bei der Reaktion nach Gl. (85) zu einem höher siedendem Produkt führen, dessen Abtrennung von den nach Gl. (87) entstehenden Produkten möglich sein sollte.

Die Gleichungen (84) bis (87) stellen die bei Versuch 52 erwarteten Reaktionen dar:





Wie die Entstehung der roten Lösungen bei der Reaktion der Organozinnchloride mit Natrium zeigte, liefen die in den Gleichungen (84) und (86) angegebenen Reaktionen auch ab, während die Bildung von Sb-Sn verknüpften Produkten (Gleichung.(85) bzw.(87)) unterblieb. Die stattdessen gefundenen Sb-Sb- bzw. Sn-Sn-Verknüpfungen lassen sich wiederum zwanglos mit der Annahme von Natrium-Brom-Austauschreaktionen (Gl. (88), (89)) und nachfolgender homoatomarer Verknüpfung (Gl. (90), (91)) erklären.



Die nach Gleichung (92) zu erwartenden Polystannane wurden nicht isoliert, da nur der pentanlösliche Teil der Produkte von Belang war. Für Polystannane typische Färbungen wurden nach der Zugabe von Me_2SbBr zum Reaktionsgemisch von Versuch 52 beobachtet.

3.13.1 Umsetzungen von Me_2SbNa und Me_3GeCl

Um zu prüfen, ob sich die im vorigen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse auf entsprechende Germaniumverbindungen übertragen lassen, wurde die im Titel angegebene Reaktion, wie in den Versuchen 53 und 54 beschrieben wurde, zweimal durchgeführt.

Die Ergebnisse gleichen weitgehend denen des Zinnsystems. Als Hauptprodukt der Umsetzungen konnten Hexamethyldigerman und Tetramethyldistibin sicher identifiziert werden. Der Reaktionsverlauf ist analog den in den Gl.(82), (83) für die Zinnverbindungen angegebenen Verhältnissen zu sehen.

Trimethylgermyldimethylstibin bildete sich bei einer geringen Ausbeute ca. 10% als Nebenprodukt nach Gleichung (94):



Ebenso, wie im Fall der Zinnverbindung waren die destillativen Methoden zur Isolierung von Trimethylgermyldimethylstibin nicht erfolgreich. Die aufgrund der geringen Siedepunktsdifferenzen der Produkte erforderlichen langen Destillationszeiten führten zur Zersetzung der thermolabilen Verbindungen.

3.14 Tetrakis(trimethylsilyl)distiban

Bei der Umsetzung von Tris(trimethylgermyl- und stannyl)stibin mit Alkyljodiden entstanden die ersten organometallsubstituierten Distibane¹⁰⁵; Tetrakis(trimethylstannyl- und germyl)distiban sowie Alkyl(organometall)stibine^{71,106}.

Auch im Fall der Reaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit Alkyljodiden RI war zu prüfen, ob und auf welchem Wege sich ein Distiban bildet und ob die Zahl der am Antimon gebundenen Trimethylsilylgruppen die Reaktivität des tertiären Stibins so beeinflusst, daß unvollständig substituierte Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{SbR}_{(3-n)} \quad (n=1,2)$ erhalten werden können.

In einem vergleichbaren Fall, bei dem die partielle Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ versucht wurde, konnte nur der vollständige Ersatz der Trimethylsilylgruppen, der zur Bildung von SbH_3 führte, beobachtet werden¹⁰⁷.

3.14.1 Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-BuI

Die Titelreaktion wurde mit wechselnden Molverhältnissen durchgeführt. Ein Überschuß an t-Butyliodid spaltete im Verlauf von fünf Stunden Tris(trimethylsilyl)stibin nahezu vollständig, entsprechend der Gleichung (94). Die Spaltprodukte Tri-t-Butylstibin und Trimethyliodsilan wurden destillativ abgetrennt und durch spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.



Die Anwendung eines geringeren molaren Anteils an t-Butyliodid ($\text{t-BuI}/(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb} \leq 3/1$) und kürzerer Reaktionszeiten führte zu einer unvollständigen Spaltung des Tris(trimethylsilyl)stibins.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Destillats ($\text{Sdp.}_{0,02} = 50^\circ\text{C}$) zeigten sich neben den Signalen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ ($\delta = 0,42\text{ppm}$) und $\text{t-Bu}_3\text{Sb}^{108}$ ($\delta = 1,30\text{ppm}$) weitere Banden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb}-(\text{t-Bu})$, $(\text{Me}_3\text{Si} \ \delta = 0,32\text{ppm} [18\text{H}])$, $\text{t-Bu} \ \delta = 1,49\text{ppm} [9\text{H}])$ und $\text{Me}_3\text{SiSb}-(\text{t-Bu})_2$ ($\text{Me}_3\text{Si} \ \delta = 0,30\text{ppm} [9\text{H}]$, $\text{t-Bu} \ (\delta = 1,40\text{ppm} [18\text{H}])$ zuzuordnen sind.

Gleiche ^1H -NMR-Signale zeigen Produkte der Umsetzung von $\text{t-Bu}_2\text{SbCl}$ bzw. t-BuSbCl_2 mit Magnesium und Trimethylchlorsilan¹⁰⁹.

Unter den Bedingungen einer unvollständigen Spaltung von Tris(trimethylsilyl)stibin entstand zusätzlich ein

orangeroter Feststoff, der sich durch Sublimation aus dem Destillationsrückstand als analysenreines Tetrakis(trimethylsilyl)distiban erhalten ließ.

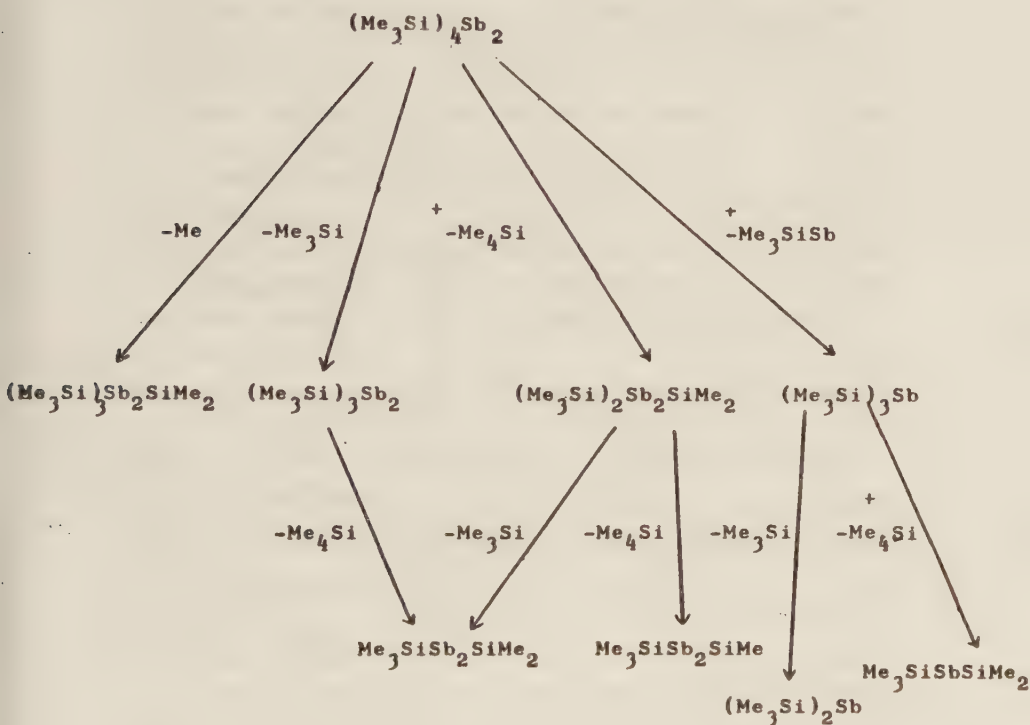
3.14.2 Eigenschaften und spektroskopische Daten

von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$

Besonders überraschend ist die hohe Stabilität von kristallinem Tetrakis(trimethylsilyl)distiban gegenüber Luftsauerstoff. Seine thermische Belastbarkeit ist mit der von Tris(trimethylsilyl)stibin vergleichbar. Diese Verbindung löst sich erwartungsgemäß gut in organischen Lösungsmitteln, wobei sich die gelbe Farbe der Lösungen von der des Feststoffes deutlich unterscheidet. Die Lösungen in Benzol sind deutlich stabiler als die Chloroformlösungen, die sich nach einigen Minuten zersetzen. Tetrakis(trimethylsilyl)distiban schmilzt unter Zersetzung bei 111°C .

Im MS-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ (Ofentemperatur 55°C , 22eV) findet sich das Molekülion mit relativ großer Häufigkeit. In Tab. 19 ist jeweils das intensivste der zu jedem Ion gehörenden Signale aufgeführt. Die gefundenen metastabilen Ionen belegen wichtige der in Abb.7 gezeigten Fragmentierungsschritte.

Abb. 7: Ausgewählte Zerfallsreaktionen von Tetrakis-
(trimethylsilyl)distiban im Massenspektrometer



+ Durch metastabile Signale belegt.

Ofentemp. 55 °C; Elektronenenergie 22 eV.

Tab. 19 : MS-Daten von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$

m/e	rel. Int.(%)	Zuordnung
536	90	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$
521	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SbSiMe}_2$
463	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}_2$
448	10	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbSiMe}_2$
375	2	$\text{Me}_3\text{SiSb}_2\text{SiMe}_2$
360	25	$\text{Me}_3\text{SiSb}_2\text{SiMe}$
340	40	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$
287	5	MeSiSb_2
267	10	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb}$
252	32	$\text{Me}_3\text{SiSbSiMe}_2$
179	5	Me_2SiSb
145	50	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-I}$
131	76	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$
73	100	Me_3Si

Tab.20 : Metastabile Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$

m^+ beob.	Übergang $m_A^+ \longrightarrow m_A^+ + (m_A - m_E)$
374,5	536 $\longrightarrow$ 448 + 88
289,3	448 $\longrightarrow$ 360 + 88
216,5	536 $\longrightarrow$ 340 + 196
188,6	340 $\longrightarrow$ 252 + 88

Im ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ erscheint ein Singulett bei $\delta = 0,5\text{ppm}$. Der Vergleich mit dem Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ (Singulett bei $\delta = 0,42\text{ppm}$) zeigt, daß der Ersatz einer Trimethylsilylgruppe durch die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb}$ -Einheit zu einer erkennbaren Tieffeldverschiebung führt.

Das IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ zeigt neben den für die Trimethylsilylgruppen typischen Absorptionen (z.B.: $\nu_{\text{as,s}}(\text{SiC}_3) = 683\text{cm}^{-1}$, 612cm^{-1}) für die Si_2Sb -Valenzschwingungen eine leicht aufgespaltene Bande bei 310cm^{-1} . Im Elektronenspektrum in Cyclohexan findet sich ein Maximum der Absorption bei 228cm^{-1} ($\log \epsilon = 3,4$), dessen Flanke bis etwa 500nm reicht.

3.14.3 Reaktion von Tris(trimethylsilyl)stibin mit Methyljodid

Als Produkte der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit einem dreifachen (Vers. 43, Tab. 21), doppelten und einfachen molaren Anteil an Methyljodid konnten nur Trimethylstibin¹¹⁰ ($\delta=0,58\text{ppm}$), und Trimethyljodsilan ($\delta=0,48\text{ppm}$, $\nu_{\text{SiI}}=330\text{cm}^{-1}$)¹¹¹ nachgewiesen werden. Reichte der Anteil an Methyljodid nicht zur Spaltung aller Trimethylsilylgruppen aus, so konnte noch unzersetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ zurückgewonnen werden.

Die Spaltung mit Methyljodid verläuft sehr viel rascher und heftiger als mit t-Butyljodid. Die Bildung von Zwischenprodukten der Zusammensetzung $\text{Me}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n=1,2$) konnte nicht nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf ähnelt also der Hydrolyse¹⁰⁷, bei der ebenfalls keine partiell substituierten Produkte $\text{H}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n=1,2$) entstanden.

3.14.4 Reaktion von Tris(trimethylsilyl)stibin mit Trimethyliodsilan und Iod

Um zu erklären, ob die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ direkt durch t-BuI oder das Spaltprodukt Me_3SiI erfolgt, wurde auch letzteres mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ umgesetzt. Auch in diesem Fall (Vers. 44, Tab. 21) bildete sich Tetrakis(trimethylsilyl)distiban und Tris(trimethylsilyl)stibin konnte zurückgewonnen werden.

Weder bei der Reaktion mit t-BuI noch mit Me_3SiI konnten weitere Produkte nachgewiesen werden, die den Reaktionsweg zur Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ sicher erklären. Da t-Butyliodid und Trimethyliodsilan leicht Iod abspalten (das vor den Reaktionen mit Kupferpulver entfernt werden mußte), wurde geprüft, ob dieses für die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ verantwortlich ist.

Als Produkte der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit Iod (Vers. 43) wurde $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ sowie Trimethyliodsilan gefunden, was die Formulierung einer Reaktionsgleichung (95) zur Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ ermöglichte.



Intermediär entsteht durch Spaltung einer Si-Sb-Bindung vermutlich Bis(trimethylsilyl)antimoniodid, das mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ zu Tetrakis(trimethylsilyl)distiban

reagiert. Die Produktverteilung im Versuch 45 zeigt jedoch, daß neben der Reaktion nach Gleichung (94) noch ein weiterer Prozeß zur Bildung von Me_3SiI beiträgt.

Da sich im Sublimationsrückstand zwar Antimonmetall, jedoch kein Antimoniodid nachweisen ließ, wurde dafür eine Oxidation nach Gleichung (96) angenommen.



Die Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-Butyliodid bzw. Iod stellen einen präparativ sehr einfachen Weg dar, um kleinere Mengen von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban, das auch durch Umsetzung von Lithium[bis(trimethylsilyl)stibid] mit Dibromethan¹¹² zugänglich ist, rasch zu erhalten.

Tab. 21: Reaktionen von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban mit RI

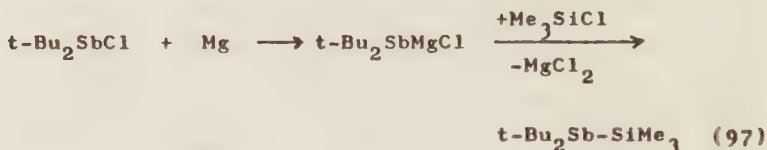
Vers.	Molverh.	Ansatz				Produkte				
Nr.	(Me ₃ Si) ₃ Sb RI	R	(Me ₃ Si) ₃ Sb g mmol	RI g mmol	T °C	t	R ₃ Sb g %	(Me ₃ Si) ₄ Sb ₂ g %	(Me ₃ Si) ₃ g %	Me ₃ SiI g %
38	1:6	t-Bu	0,58 1,7	1,9 10,3	25	5h	0,36 72	0 0	0 0,85	0,85 83
39	1:3	t-Bu	1,27 3,7	2,05 11,1	25	2h	0,05 4	0,03 3	0,55 43	0,8 36
40	2:1	t-Bu	0,94 2,8	0,25 1,4	-25	7d	0,1 73 ^c	0,03 4	0,62 66	0,21 75
41	30:1	t-Bu	7,0 20,5	0,13 0,7	-25	14d	0 0	0,05; 1 ^a ; 12 ^b	6,47 92	0,1 71
42	1:3	Me	1,7 5,0	2,1 15,0	25	1/2 _h	0,6 72 0	0 0	0 0	2,9 97
43	1:1	Me ₃ Si	0,94 2,8	0,55 2,75	-25	7d	0	0,02 3 ^a ; 13 ^b	0,74 79	0 0
44	2:1	I	1,11 3,2	0,42 1,65	25	7d	0 0	0,06 7 ^a ; 9 ^b	0,27 24	0,63 95

Ausbeute bezogen auf ^a eingesetztes; ^b bzw. umgesetztes (Me₃Si)₃Sb oder auf ^c t-BuI;

^b Ausbeute an Sb:0,5g (38%).

3.15. Reaktion von Di-tert -Butylantimonchlorid mit Trimethylchlorsilan und Magnesium in THF

Di-tert-Butylantimonchlorid reagiert mit Magnesium in Tetrahydrofuran deutlich exotherm, wobei die experimentellen Daten auf das Vorliegen von "t-Bu₂SbMgCl" hinweisen⁷¹. Die in dieser Verbindung zumindest latent vorhandenen Dialkylantimonidgruppierung ist, nach Gleichung (97) geeignet in Me₃SiCl ein Chlorid zu substituieren.

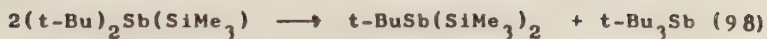


Neben t-Bu₂SbSiMe₃ entstehen jedoch auch (t-Bu)₃Sb, t-BuSb(SiMe₃)₂ sowie t-Bu₄Sb₄. Während t-Bu₄Sb₄ leicht abgetrennt werden kann, fehlt bisher eine wirksame Trennmethode für diese Flüssigkeiten, da bei den für eine wirksame Trennung erforderliche langen Destillationzeiten durch Komproportionierungsreaktionen das am leichteste siedende (t-Bu)₃Sb immer wieder nachgebildet wird.

Die MS-Spektren und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 22, 23) bestätigten die Existenz dieser Verbindungen.

t-BuSb(SiMe₃)₂ entsteht auch bei sehr schonenden Reaktionsbedingungen, die die Disproportionierung

nach Gleichung (98) nicht fördern.



Offenbar kann im Reaktionsgemisch auch " $t\text{-BuSb}(\text{MgCl}_2)_2$ " entstehen (Versuch 45).

Die Tabellen 22,23 geben die erhaltenen Daten der MS- und ^1H -NMR-Spektren von $(t\text{-Bu})_2\text{SbSiMe}_3$ und $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$.

Tab. 22: MS -Daten von $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$, $(t\text{-Bu})_2\text{SbSiMe}_3$
und $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$

Verbindung	m/e
$t\text{-Bu}_3\text{Sb}$	292 (5%)
$t\text{-Bu}_2\text{SbSiMe}_3$	308 M^+
$t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$	324 M^+

Tab. 23: ^1H -NMR-Daten von $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$, $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(t\text{-Bu})_2\text{SbSiMe}_3$

Verbindung	δ (ppm)
$t\text{-Bu}_3\text{Sb}$	1,30 S (9H)
$(t\text{-Bu})_2\text{SbSiMe}_3$	1,39 S (18)
	0,29 S (9H)
$t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$	1,46 S (9H)
	0,32 S (18H)

4. Experimenteller Teil

4.1 Schutzgasatmosphäre

Alle Umsetzungen wurden in einer, nach dem Durchströmen durch eine Gasreinigungsapparatur der Firma Normag von Wasser und Sauerstoff befreiten Argonatmosphäre in Glasapparaturen durchgeführt, die durch Erwärmen unter vermindertem Druck und nachfolgendes Auffüllen mit dem Schutzgas gereinigt wurden.

4.2 Analysen

4.2.1 Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Die C-, H- Analysen wurden von der Firma Bernhardt und von Frau M. Tegeler an dem Analysenautomaten der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die Sb-Analyse wurde von der Firma Bernhard durchgeführt.

4.2.2 Molekulargewichte

Die Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch bestimmt.

4.2.3 Spektroskopische Meßmethoden und Meßgeräte

4.2.3.1 Schwingungsspektren

Im Bereich von 4000cm^{-1} bis 200cm^{-1} wurden die Infrarotspektren an einem IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

Die Flüssigkeiten und die Nujolverreibungen von Feststoffen wurden zwischen Cäsiumiodidplatten vermessen. Die Schichtdicke der Platten betrug 0,1mm.

Die Ramanspektren wurden an der Technische Universität Berlin von Frau L.Jurkovic gemessen, an einem Raman-Spektrometer Cary 82 mit der 647,1 nm Linie eines Krypton-Lasers der Firma Spectra-Physics von unter Argon eingeschmolzenen Proben.

In der IR-Tabellen wurden alle Werte in cm^{-1} angegeben und folgende Abkürzungen verwendet:
IR = Infrarotspektren, R = Ramanspektren, Werte in Klammern = Intensitäten der Ramanlinien; st = stark, m = mittel, s = schwach.

4.2.3.2 Kernresonanzspektren

Die ^1H -NMR-spektren entstanden an einem Varian EM 360, 60MHz von ca. 5% Lösungen in Benzol als internen Standard bei $\delta=7,14\text{ppm}$. Die angegebenen Werte sind wie üblich auf TMS ($\delta=0\text{ppm}$) bezogen. Wenn nichts anderes

angegeben ist, handelt sich um Singulettssignale.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

S = Singulett, M = Multiplett.

4.2.3.3 Elektronenspektren

Die Elektronenspektren von Tetramethyldistiban wurden von Herrn E.Ch. Haß an einem Leitz UVMP Elektronenmikroskop aufgenommen. Die Spektren wurden an festen Proben gemessen und bei unterschiedlichen Temperaturen.

4.3 Absolutierung der Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Benzol, Pentan und THF wurden zunächst über KOH, dann mit Natriumdraht und schließlich durch Refluxieren über Natriumhydrid oder Lithiunaluminiumhydrid in Argonatmosphäre gereinigt.

4.4 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von Trimethylantimondichlorid

Zu einer Grignard-Lösung von 44,5g (1,83 mol) Magnesium und 242g (1,71 mol) Methyljodid in 1l absoluten Diethylether wurden 130g (0,56 mol) Antimon-III-chlorid gelöst in 500ml Diethylether, langsam zugetropft, worauf sich eine heftige Reaktion ergab und sich die Lösung gelb färbte. Nach der Zugabe wurde die Lösung noch zwei

weitere Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann das azeotrope Gemisch von $\text{Et}_2\text{O}/\text{Me}_3\text{Sb}$ abdestilliert. In diese Lösung wurde anschließend Chlor eingeleitet, sodaß nach mehreren Stunden (etwa 48) Trimethylantimonchlorid aus der Etherlösung als weißer Feststoff ausfiel.

Trimethylantimonchlorid wurde von der Lösung durch Abfiltrieren als weißes, feines, luftstabiles Pulver abgetrennt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 90,2g Trimethylantimonchlorid (83% d.T.).

Versuch 2: Darstellung von Dimethylantimonchlorid

90,1g (4,4 mol) Trimethylantimonchlorid wurden bei einer Badtemperatur von $200-210^\circ\text{C}$ erhitzt, bis sich ein Teil des Feststoffes verflüssigte. Bei einem Druck von 80 Torr destillierte eine farblose Flüssigkeit. Es wurde noch einmal höher erhitzt bis sich das übrige Trimethylantimonchloridflüssig wurde, und anschließend bei vermindertem Druck (65 Torr), Badtemperatur 220°C destillierte Dimethylantimonchlorid (Übergangstemp. $135-140^\circ\text{C}$), als farblose, an der Luft stark rauchende, übelriechende Flüssigkeit.

Die Ausbeute betrug 34,5g (38,3% d.T.). Dimethylantimonchlorid zersetzte sich rasch bei Raumtemperatur auch unter Schutzgasatmosphäre. Dabei fiel ein weißer Feststoff an.

Versuch 3: Darstellung von Trimethylantimondibromid

Aus 44,5g (1,85 mol) Magnesium und 242g (1,7 mol) Methyliodid und 1,3l Diethylether wurde eine Grignard-Lösung bereitet, zu der 130g (0,57 mol) Antimon-III-Chlorid in 500ml Et₂O zugetropft wurde. Die Grignardlösung wurde zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend das dabei entstandene Trimethylstibin mit dem Lösungsmittel abdestilliert, wobei die Siedetemperatur bis 70°C anstieg. Zum Destillat wurden dann 35ml (119g $\hat{=}$ 0,75 mol) Brom zugetropft. Es wurde eine heftige exotherme Reaktion bei der Umsetzung des etherischen Gemisches mit Brom beobachtet.

Trimethylantimondibromid fiel als weißer kristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, und nach dem Waschen mit Ether im Vakuum getrocknet wurde.

Es wurden 140g Trimethylantimondibromid (97, % d. T.) erhalten.

Versuch 4: Darstellung von Dimethylantimonbromid

50g (0,15 mol) Trimethylantimondibromid wurden in eine Destillationsapparatur gegeben und zuerst bei Raumtemperatur erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 180°C verflüssigte sich die Substanz und nach der Destillation von Methylbromid, wurde bei 70 Torr und Übergangstemperatur 107°C eine gelbe Flüssigkeit erhalten. Diese erwies sich nach den spektroskopischen Untersuchungen, als Dimethylantimonbromid.

Die Ausbeute von Dimethylantimonbromid betrug 38g (65% d. T.) . Dimethylantimonbromid ist eine übelriechende, luftempfindliche an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

Versuch 5: Darstellung von Trimethylantimondiiodid

Eine Grignardlösung wurde aus 44,5g (1,8 mol) Magnesium, 242g (1,72 mol) Methyljodid und Et_2O (etwa 1,2l) bereitet. Nach Zutropfen von 130g (0,35 mol) Antimon-III-chlorid in 0,5l Et_2O wurde das Gemisch zwei Stunden erhitzt und anschließend alle etherische Komponente bis 70°C abdestilliert,

Zum Destillat wurde eine etherische /methanolische Lösung von Iod solange zugetropft, bis die Iodfarbe bestehen blieb. Dabei fiel Trimethylantimondiiodid als weißer Niederschlag aus. Trimethylantimondiiodid wurde anschließend abfiltriert und mit wäßriger Methanollösung abgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 139,9g (98% d. T.) erhalten.

Versuch 6: Darstellung von Dimethylantimoniodid

139,9g (0,5mol) Trimethylantimondiiodid wurden in einer Destillationsapparatur zuerst bei 100° Badtemperatur erhitzt, wobei sich die Substanz verflüssigte. Methyljodid destillierte langsam in der Vorlage.

Nachdem ein leichtes Vakuum (50 Torr) angelegt wurde, destillierte das Dimethylantimoniodid bei 80 - 85°C als leicht gelbe Flüssigkeit. Anschließend wurde der Druck bis auf 10 Torr vermindert und bei 100 - 105°C destillierte noch weiteres Dimethylantimoniodid.

Die Ausbeute betrug insgesamt 72,5g Dimethylantimoniodid (58% d. Th.).

Versuch 7: Darstellung von Di(tert -butyl)antimonchlorid

Aus 36,0g (1,5 mol) Magnesiumspäne und 94,5g (1,1 mol) tert.-Butylchlorid wurde in 1,5l Et₂O eine Grignardlösung bereitet. Nach Abdekantieren der unlöslichen Komponenten wurde die Grignardlösung zu einer Lösung von 86,5g (0,3 mol) Antimon-III-chlorid in 0,35l Et₂O zugetropft, wobei die Innentemperatur der Reaktionsmischung -25°C nicht überschritt. Nach 24-stündigem Absetzen der ungelösten Teil wurde die klare Lösung abdekantiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei 0,2 Torr/50 - 56°C abdestilliert. Es wurden 24g (25% d. Th.) Di(tert.-butyl)antimonchlorid erhalten.

Versuch 8 : Umsetzung von Dimethylantimonchlorid mit
Magnesium in THF

0,89g (0,04 mol) Magnesium wurden in einem Dreihalskolben mit 0,08l THF gerührt. Dazu wurden 1,2g (0,04 mol) Dimethylantimonchlorid langsam zugetropft, wobei eine geringe Erwärmung beobachtet wurde. Die Lösung wurde dann etwa zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit abs. Pentan mehrmals abgewaschen. Die Pentanlösung wurde vom Ungelösten abdekantiert, erneut das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine weißliche Flüssigkeit, die sich an der Luft selbst entzündete.

Nach Aussage der ^1H -NMR-Spektren konnte die Flüssigkeit als ein Gemisch von Trimethylstibin und Dimethylantimonchlorid charakterisiert werden.

Versuch 9 : Umsetzung von Dimethylantimonchlorid mit
Magnesium in THF

Versuch 8 wurde nochmals wiederholt mit unterschiedlicher Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden.

1,2g (0,004mol) Dimethylantimonchlorid wurden in 80ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,01g (0,004mol) Magnesiumspäne zugegeben, die vorher von Sauer-

stoff und Feuchtigkeit befreit wurden. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich schlagartig schwarz. Nach 6-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit abs. Pentan abgewaschen und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert.

Nach der Destillation blieb ein weißer Feststoff zurück, der nicht identifiziert werden konnte.

Versuch 10: Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit
Magnesium in THF

Zu 1,5g (0,06 mol) Magnesiumspäne in 80ml THF wurden 15g (0,06 mol) Dimethylantimonbromid zugetropft, worauf sich die Reaktionstemperatur auf 67°C erwärmte. Das Gemisch wurde grünschwarz. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels wurde durch Vakuumdestillation bei 0,01 Torr und 39°C eine Ausbeute von 8,8g (88% d. Th.) an Tetramethyldistiban erhalten.

Tetramethyldistiban wurde auf Grund seiner

Thermochromie, den spektroskopischen Daten (IR; R, ^1H -NMR, und MS) und der Elementaranalyse als reines Produkt identifiziert.

CH-Analyse.

$\text{C}_{\text{gef.}} (\%) = 15,8$

$\text{C}_{\text{ber.}} (\%) = 15,81$

$\text{H}_{\text{gef.}} (\%) = 3,92$

$\text{H}_{\text{ber.}} (\%) = 3,95$

Versuch 11: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit
Magnesium in THF

23g (0,08 mol) Dimethylantimoniodid wurden in einer Lösung von 80ml THF und 1,8g (0,08 mol) Magnesiumspäne langsam zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gelb und wurde ein Temperaturanstieg des Gemisches bis 30 °C beobachtet.

Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Farbe des Reaktionsgemisches dunkler (grün bis schwarz). Nach 12-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und nach der üblichen Aufarbeitung des Rückstandes, blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück.

Das Endprodukt wurde nach einer Vakuumdestillation als Dimethylantimoniodid identifiziert. Die spektroskopischen Untersuchungen bestätigten die Reinheit der Verbindung.

Versuch 12: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit
Magnesium in THF (Wiederholung des Vers. 11)

Der Ansatz des Versuchs 11 wurde noch einmal wiederholt, indem die Reihenfolge der zugegebenen Reagentien variiert wurde.

Zu der gelben Lösung von 23g (0,08mol) Dimethylantimoniodid in ca. 100ml THF wurden nach kurzem Rühren, 1,78g (0,08 mol) Magnesium zugegeben. Zuerst wurde keine Veränderung des Reaktionsgemisches beobachtet. Erst nach zwei Stunden wurde die Farbe dunkelgrün bis schwarz, die Innentemperatur der Lösung stieg bis 29 °C. Nach 12-stündigem wurde das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation lieferte hier auch das Ausgangsprodukt.

Die eingesetzte Magnesiummenge konnte vom Rückstand wiedergewonnen werden. Die Ausbeute an Dimethylantimoniodid betrug 90% der eingesetzten Menge der Ausgangsverbindung.

Damit wurde sicher gestellt, daß Dimethylantimoniodid, im Gegensatz zu Dimethylantimonbromid, mit Magnesium nicht reagiert.

Versuch 13: Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit
Magnesium in DME

Zu einer Lösung von 1,5g (0,06 mol) Magnesium in 80ml DME wurden 15g (0,06 mol) Dimethylantimonbromid in 20ml DME langsam zugetropft. Es wurde keine Reaktion beobachtet. Nach längerem Rühren (etwa 1 Stunde) bei Raumtemperatur bildete sich ein weißer Feststoff, der sich später schwarz färbte. Nach 12-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Vom Rückstand wurden durch Destillation zwei Fraktionen erhalten.

Die erste Fraktion (Bad 50°/Übergangstemp. 39°-40 °C) enthielt Tetramethyldistiban, das durch die spektrosk. Daten charakterisiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 9g (50% d.Th.)

(Me_2Sb)₂. Die zweite Fraktion (Bad 120°/Übergangstemp. 80-85 °C) ergab das Ausgangsprodukt, Dimethylantimonbromid.
Ausbeute: 5,7g Me_2SbBr (38% des angesetzten Me_2SbBr).

Versuch 14: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit
Magnesium in DME

1,3g (0,05 mol) Magnesiumspäne wurden in einem Dreihalskolben mit 80ml DME gerührt. Zu dieser Lösung wurden 15,5g (0,05 mol) Dimethylantimoniodid langsam zugetropft, wobei eine leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches (um 5 °C) beobachtet wurde. Nach zehn-minütigem Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die gelbliche Lösung schwarz.

Nach zwölfstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand wie üblich behandelt. Die Destillation im Vakuum ergab bei 10-15 Torr zwei Fraktionen. Bei einer Badtemperatur von 100 °C und Übergangstemp. 80°C destillierten 6g (38,7% des Ansatzes) Dimethylantimoniodid. Die zweite Fraktion lieferte bei Bad 125-135 °C durch Sublimation in dem Kühler einen gelben kristallinen Feststoff, der sich als relativ luftstabil erwies und durch die spektroskopischen Untersuchungen als reines Methylantimoniodid identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug 5,2g (60% d, Th.).

C-H Analyse von MeSbI_2

C_{gef} (%) = 3,02

C_{ber} (%) = 3,07

H_{gef} (%) = 0,74

H_{ber} (%) = 0,76

Versuch 15: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Mg in Et_2O

Zu 1,8g Magnesium (0,07 mol) in 100 ml Et_2O wurden 19,5g (0,07 mol) Dimethylantimoniodid langsam zutropft. Nach 12-stündigem Rühren verfärbte sich die Lösung schwarz, was auf Antimonabscheidung hindeutete. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan ausgewaschen. Die Vakuumdestillation ergab 17,8g (90%) des angesetzten Dimethylantimoniodids, das spektroskopisch identifiziert wurde.

Versuch 16: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Magnesium
in THF

1,8g (0,07 mol) Magnesiumspäne wurden in einem Dreihalskolben mit 80ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung wurde 7,9g (0,07 mol) Trimethylchlorsilan zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 Stunden weiter gerührt. Es wurde keine Veränderung des Gemisches beobachtet. Anschließend wurde bei 58°C und Badtemperatur 65 °C das eingesetzte Trimethylchlorsilan abdestilliert.

Es wurde also festgestellt, daß Trimethylchlorsilan mit Magnesium in THF keine Reaktion ergibt.

Versuch 17: Umsetzung von Dimethylantimonchlorid mit
Magnesium und Trimethylchlorsilan in THF

Zu einer Lösung von 1,2g (0,004 mol) Dimethylantimonchlorid in ca. 80ml THF wurden 0,09g (0,004 mol) Magnesiumspäne dazugegeben. Anschließend wurden 9,4g (0,4 mol) Trimethylchlorsilan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich schlagartig schwarz und erwärmte sich auf 61°C. Gleichzeitig wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung dickflüssig und grünschwartz, wobei am Kolbenrand, ein Antimonspiegel entstand.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und der schwerlösliche Anteil abdekantiert. Die Vakuumdestillation nach dem erneuten Abziehen des Lösungsmittels, ergab bei 38-40 °C und 0,01 Torr eine gelbe Flüssigkeit, die nach den aufgenommenen IR, MS und ¹H-NMR-Spektren, als Tetramethyldistiban identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug 5g (45% d. Th.) Tetramethyldistiban.

Versuch 18: Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit Mg
und Trimethylchlorsilan in THF

3,4g (0,2 mol) Magnesium wurden mit 150 ml THF in einem Dreihalskolben gerührt. Dazu wurden 34,5g (0,2 mol) Dimethylantimonbromid zugetropft, wobei die Suspension deutlich exotherm reagierte. Nachdem das Gemisch mit Eis/Wasser-Mischung gekühlt wurde, wurden 15,2g (0,2 mol) Trimethylchlorsilan zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand wie üblich mit Pentan ausgewaschen, abdekantiert und erneut das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dabei blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die bei 49-51 °C destillierte und sich als ein Gemisch von Tetramethyldistiban und Dimethylantimonbromid erwies.

Durch erneuter Vakuumdestillation wurden 20g (80% d.Th.) Tetramethyldistiban und 6g (ca. 19,5% d, Th.) Dimethylantimonbromid isoliert.

Das eingesetzte Trimethylchlorsilan wurde bei den Endprodukten nicht isoliert, da mit dem Lösungsmittel THF in der Kühlfalle mit abgezogen wurde.

Versuch 19: Wiederholung vom Versuch 18

Wie im Versuch 18 schon erwähnt wurde, verläuft die Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit Trimethylchlorsilan und Magnesium in THF unabhängig von der Anwesenheit von Trimethylchlorsilan unter Bildung von Distiban (s. auch Vers. 9). Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich der Verlauf der Reaktion bei einer Variation der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten verändert.

Erst wurden 38g (0,4 mol) Trimethylchlorsilan mit 8,7g (0,4 mol) Magnesium in etwa 150ml THF gerührt. Zu dieser Suspension wurden unter Kühlung, (0°C), Dimethylantimonbromid langsam zugegeben. Nach der üblichen Verarbeitung des Gemisches wurden bei der Vakuumdestillation mehrere Fraktionen erhalten.

Die erste Fraktion ergab, wie beim Versuch 18 Tetramethyldistiban. Die zweite lieferte bei 35°C und 0,01 Torr ein Gemisch von Tetramethyldistiban und einem THF-Spaltprodukt, 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung (Tab.10) bestätigten diese Aussage.

Eine dritte Fraktion lieferte weitere silylhaltige Produkte, die nicht genauer identifiziert werden konnten. Die Ausbeuten wurden wegen der geringen Mengen nicht bestimmt.

Versuch 20: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit
Trimethylchlorsilan und Magnesium in THF

Beim Zutropfen von 8g (0,07 mol) Trimethylchlorsilan in einer Lösung von 21g (0,07 mol) Dimethylantimoniodid in 100ml THF, über 1,8 (0,07 mol) Magnesiumspäne wurde eine leichte Erwärmung (bis 44°C) des Reaktionsgemisches beobachtet.

Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen und abdekantiert. Nach dem Entfernen von Pentan wurde ein gelbes Öl isoliert. Die Destillation ergab bei 0,01 Torr, Badtemperatur 100°C und Übergangstemperatur 50-60°C gelbes, luftempfindliches Öl. Die Ausbeute betrug 9,0 g.

Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zeigten, daß es sich nicht um ein reines Produkt handelte, sondern ein Gemisch von Dimethylantimoniodid und Silicium-Antimonhaltigen Verbindungen. Da also ein Teil des Ausgangsproduktes isoliert wurde, wurde dieser Versuch noch einmal durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Molverhältnisse von Me₂SbI und Trimethylchlorsilan verwendet.

Versuch 21: Wiederholung von Versuch 20

22 g (0,07 mol) Dimethylantimoniodid wurden in eine Lösung von 15,6 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan in 100 ml THF über 3,6 g (0,14 mol) Magnesiumspänen gegeben. Dabei stieg die Reaktionstemperatur um einige Grade an. Nach 6 stündigem Rühren wurde das THF abgedampft in Pentan aufgenommen und erneut das Pentan abdestilliert. Die Vakuumdestillation ergab folgende Produkte:

Die erste Fraktion bei 30 - 32 °C/ 0,02 Torr wurde als 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan ($\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$) identifiziert. Diese Verbindung ist eine farblose, hydrolyse- und luftempfindliche Flüssigkeit.

Weitere Fraktionen bei 65 - 75 °C und 100 - 115 °C wurden nicht vollständig getrennt. Aufgrund der IR-, NMR- und MS-Daten sowie der CH-Analysen wird angenommen, daß neben $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_8\text{OSiMe}_3$ (Kp 65 - 70 °C) und $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_8\text{OSiMe}_3$ noch weitere polymere Alkylsiloxane vorliegen.

C-H Analyse von $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$

C_{gef} (%)	= 36,31	C_{ber} (%)	= 36,38
H_{gef} (%)	= 7,37	H_{ber} (%)	= 7,80

Versuch 22: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Magnesium und Antimontrichlorid

15 g (0,065 mol) Antimontrichlorid wurden in ca. 50 ml THF gelöst und zu einer Suspension von 1,6 g (0,06 mol) Magnesiumspänen in 150 ml THF und 7,1 g (0,065 mol) Trimethylchlorsilan getropft. Dabei findet keine Erwärmung statt, vielmehr färbt sich die Magnesiumoberfläche schwarz. Die Lösung bleibt dabei klar. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur setzte sich Antimon als schwarzer Niederschlag ab. Es wurde weitere 10 Stunden gerührt, wobei der Ablauf der Reaktion zwischendurch ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Die Spektren zeigten neben dem Trimethylchlorsilan-Signal noch ein weiteres Singulett im Bereich der Trimethylsilylprotonen.

Nach dem Entfernen des THF im Vakuum wurde der feste Rückstand mehrmals mit Pentan ausgewaschen. Von diesen farblosen Lösungen blieb nach Entfernen des Pentans etwa 0,8 g eines farblosen, luftstabilen Öls zurück, das im IR-Spektrum Si-O - und Si-C - Schwingungen aufweist.

Versuch 23: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Mg
und Trimethylchlorsilan in DME

Entsprechend dem Versuch 14 wurde untersucht, ob sich die gleichen Produkte bilden, auch wenn man Me_3SiCl zu den Reaktanden dazugibt.

Zu den gleichen Ansätzen (Vers. 14) wurden noch 6,1 g (0,05 mol) Trimethylchlorsilan dazugetropt. Nach der üblichen Bearbeitung der Umsetzung wurde nicht festgestellt, daß die Zugabe von Trimethylchlorsilan die Bildung der Endprodukte beeinflusst. Es wurden Me_2SbI , MeSbI_2 und Me_3SiCl isoliert.

Versuch 24: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit Mg
und Trimethylchlorsilan in Diäthyläther

In einem Dreihalskolben wurden eine Suspension von ca. 50 ml Diäthyläther und 0,4 g (0,014 mol) Mg bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 4 g (0,014 mol) Dimethylantimoniodid in ca. 20 ml Diäthyläther zugegeben, wobei sich keine Reaktion zeigte. Die Lösung verfärbte sich gelblich trüb. Nach etwa 30 Min. wurden 2,75 g (0,008 mol) Trimethylchlorsilan zugegeben, ohne daß eine exotherme Reaktion zu beobachten war. Nach längerem Rühren (2 h) verfärbte sich die Reaktionslösung allmählich grünlich.

Nach 6 - stündigem Rühren wurde bei Normaldruck destilliert. Die bis 40 °C übergehende klare Flüssigkeit enthielt Et_2O , Me_3SiCl , $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ und Me_2Sb -haltige Produkte, wie mithilfe der ^1H -NMR-Spektren festgestellt wurde.

Nach der Zugabe von 4 ml (1,3 g, 8 mmol) Brom entstand ein gelbes in Et_2O unlösliches Öl von $\text{Me}_2\text{EtSbBr}_2$. Die Ausbeute betrug 1,5 g (55% bezogen auf den Bromansatz). Die Verbindung ist in C_6H_6 und CHCl_3 unlöslich.

C-H Analyse von $\text{Me}_2\text{EtSbBr}_2$: $\text{C}_{\text{gef}} (\%) = 13,9$ $\text{C}_{\text{ber}} (\%) = 14$,
 $\text{H}_{\text{gef}} (\%) = 3,1$ $\text{H}_{\text{ber}} (\%) = 3,22$

Versuch 25: Darstellung von Me_2SbI aus Me_4Sb_2 und I_2

8 g (0,027 mol) Me_4Sb_2 wurden in 50 ml Pentan gelöst. Dazu wurden 2 g (0,07 mol) Iod in ca. 50 ml Pentan gegeben, wobei sich die Reaktionslösung deutlich erwärmte. Nach einstündigem Erwärmen unter Rückfluß war alles Iod verschwunden. Nach dem Entfernen des Pentans im Vakuum blieben 3g eines gelben luftempfindlichen Öls zurück. Das ^1H -NMR-Spektrum ergab ca. 20% Me_2SbI und unbekannte Produkte.

Versuch 26: Darstellung von Diethylantimoniodid aus
Tetraethyl-distiban und Iod

10 g (0,03 mol) Tetraethyl-distiban wurden in 50 ml Pentan gelöst. Dazu wurden erstmals ein Teil des an-
gesetzten Iods in Pentan (7,62 g I_2 , 0,03 mol/50 ml
Pentan) , später die ganze Menge von Iod im festen Zu-
stand zugegeben. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur
erfolgte eine Entfärbung von Iod im Reaktionskolben. Nach
Abdekantieren der flüssigen Komponenten und Entfernung des
Lösungsmittels blieb eine ölige Flüssigkeit zurück.

Die Destillation bei 0,1 Torr, Badtemperatur $120^{\circ}C$
und Übergangstemperatur $95^{\circ}-100^{\circ}C$ ergab 10,56 g (84% d.
Th.) Diethylantimoniodid, das durch die IR-, 1H -NMR-
Daten sowie die CH-Analyse identifiziert wurde.

CH-Analyse: Et_2SbI

$C_{ber.}(\%) = 15,7$ $C_{gef.}(\%) = 15,07$

$H_{ber.}(\%) = 3,27$ $H_{gef.}(\%) = 2,70$

Versuch 27: Darstellung von Triethylstibin

Zu einer Grignard-Lösung von 239 g (2 mol) Ethyl-
bromid, 50 g (2 mol) Magnesiumspäne in ca. 1l Diethylether
wurden 137,2 g (0,66 mol) Antimontrichlorid in 500ml Et_2O
langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei
Stunden unter Rückfluß erwärmt wurde, wurde der Ether
abdestilliert. Dann wurde aus dem Rückstand im Ölpumpen-

vakuum bei 0,01 Torr, Bad 110°C und Übergangstemperatur 27°C bis 38°C Triethylstibin als gelbe, stark luftempfindliche, übelriechende Flüssigkeit abdestilliert.

Die Ausbeute betrug 25 g (22,9% d. Th.) Triethylstibin.

Versuch 28: Darstellung von Diethylantimoniodid aus Et_3Sb und Iod

Zu einer Lösung von 25 g (0,12 mol) Triethylstibin wurden 12,38 g (0,14 mol) Iod in etherischer Lösung langsam zugetropft. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus und später verfärbte sich das Reaktionsgemisch von gelb auf rot. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung abdestilliert und der Ether abgezogen. Zurück blieb ein gelbes, öliges, übelriechendes Produkt, das bei 10 Torr, Bad 50°C und Übergangstemperatur 38°C abdestilliert wurde.

Durch die spektroskopischen Untersuchungen sowie die aufgenommene CH-Analyse wurde diese Verbindung als Diethylantimoniodid identifiziert.

Die Ausbeute betrug 22,1 g (60,3% d. Th.) Diethylantimonidid.

Versuch 29: Darstellung von Triethylantimondibromid

Zu einer Grignard-Lösung von 230g (2 mol) Ethylbromid, 50g (2 mol) Magnesiumspäne in ca. 1l Et_2O wurden 137,2 (2 mol) Antimon-III-chlorid zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter Rückfluß erwärmt wurde, wurden 60 ml (184g, 1,2 mol) Brom langsam zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit etwas NH_4Cl in 250 ml mit Argon gesättigten Wasser versetzt. Dann wurden die entstehenden Phasen getrennt, die etherische über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 221,4g (50% bezogen auf den Bromansatz) Triethylantimondibromid .

Versuch 30: Darstellung von Diethylantimonbromid

Die Darstellung von Diethylantimonbromid erfolgte durch Zersetzung von Triethylantimondibromid. 120g (0.32 mol) Triethylantimondibromid wurde bei einer Badtemperatur von 250 °C erhitzt. Dabei verflüssigte sich der Feststoff und bei 75 Torr destillierte Diethylantimonbromid als gelbe Flüssigkeit ab. Zersetzungstemperatur: 210°C. Nachdem die Zersetzung beendet war, wurden 70g (85 % d. Th.) Diethylantimonbromid erhalten.

Versuch 31: Umsetzung von Diethylantimonbromid mit Mg in THF

26,0g (0,1 mol) Diethylantimonbromid wurden mit 2,4g (0,1 mol) Magnesium in 100 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch reagierte stark extherm, so daß mit Eis gekühlt wurde.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Suspension wurde eine gelborange Flüssigkeit erhalten, die als Tetraethyl-distiban anhand der spektroskopischen Untersuchungen identifiziert wurde. Tetraethyl-distiban destillierte bei 0,02 Torr/Übergangstemp. 55 °C ab. Die Ausbeute betrug 12,4g (63% d.Th.).

C- Analyse

C_{ber} (%) = 26,88

C_{gef} (%) = 26,86

H_{ber} (%) = 5,56

H_{gef} (%) = 4,04

Sb_{ber} (%) = 80,02

Sb_{gef} (%) = 80,08

Versuch 32: Umsetzung von Diethylantimoniodid mit Mg in THF

Zu 22,1g (0.07 mol) Diethylantimoniodid wurden mit 3,6g (0,14 mol) Magnesium in ca. 100 ml THF bei Raumtemperatur 6 Stunden gerührt. Es zeigte sich keine Reaktion. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan ausgewaschen. Die Destillation im Vakuum lieferte 80% der angesetzten Menge von Diethylantimoniodid, das spektroskopisch bestätigt wurde.

Versuch 33: Umsetzung von Diethylantimoniodid mit
Trimethylchlorsilan

Zu 22,1 g (0,07 mol) Diethylantimoniodid, 3,6 g (0,14 mol) Magnesium in 100 ml THF wurden 15,6 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Dabei stieg die Reaktionstemperatur um einige Grade und das Gemisch verfärbte sich grünschwarz. Nach 6-stündigem Rühren und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan mehrmals ausgewaschen.

Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels und nachfolgender Vakuumdestillation wurde neben höhersiedenden THF-Polymeren, die nicht genau identifiziert werden konnten, 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan erhalten (Übergangstemp. 76-80 °C/Druck 0.01 Torr). Die Ausbeute betrug 5,7g (25% d, Th.) 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan.

C-H Analyse

C _{ber} (%)	= 40,63	C _{gef} (%)	= 39,72
H _{ber} (%)	= 8,37	H _{gef} (%)	= 8,01

Bei weiteren Untersuchungen wurde noch Bis-trimethylsiloxibutan, das bei 90-120 °C und 0,01 Torr als hellgelbe Flüssigkeit abdestillierte, identifiziert.

Die höher siedenden Fraktionen bei 138-140 °C zeigten im ¹H-NMR-Spektrum fast nur CH₂- und Me₃Si-Protonen auf, wurden aber nicht weiter untersucht.

Versuch 34: Umsetzung von 1-Diethylstibino-4-trimethyl-
siloxibutan mit Brom

2,59 g (7,9 mmol) 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan wurden in ca. 50 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung wurden 1,26 g (7,9 mmol) Brom zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch deutlich erwärmte. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, blieb eine gelbbraune Flüssigkeit zurück, die sich als luftstabil erwies.

Die spektroskopischen Untersuchungen ergaben die Bildung von 1-Diethyl-dibromstibino-4-trimethylsiloxibutan. Die Ausbeute betrug 2,35 g (70% d. Th.) dieser Verbindung.

C-H Analyse

C_{ber} (%) = 27,21

C_{gef} (%) = 26,74

H_{ber} (%) = 5,56

H_{gef} (%) = 5,38

Versuch 35: Umsetzung von Trimethylstibin mit Lithium

Zu einer Grignard-Lösung von 12,15 g (0,5 mol) Magnesium und 71 g (0,5 mol) Methyljodid in 250 ml THF wurden 34,3 g (0,15 mol) Antimon(III)chlorid in 100 ml THF zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren und Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß, wurde Trimethylstibin mit dem Lösungsmittel abdestilliert.

Zum Destillat wurde dann 1,05 g (0,15 mol) Lithiumdraht gepreßt und weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich während dieser Zeit keine Reaktion zeigte, wurde der Versuch abgebrochen.

Versuch 36: Umsetzung von Trimethylantimondibromid
mit Lithium in THF und DME

6 g (0,026 mol) Trimethylantimondibromid wurden mit 2,3 g (0,03 mol) Lithium in 100 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Da sich Trimethylantimondibromid in THF nicht gut löste, wurde der gleiche Ansatz in DME durchgeführt. Diesmal reagierte das Gemisch nach 3 Stunden Rühren, stark exotherm, so daß der Kolbeninhalt unter Rückfluß siedete. Es wurde mit Eis gekühlt. Nach dem Abkühlen färbte sich die Lösung rot, Dies war der Hinweis für die Bildung von Lithiumantimonid, Es wurde dann bei Raumtemperatur die Flüssigkeit abdekantiert, wobei sie sich zersetzte.

Dieser Versuch wurde mehrmals auch bei tiefen Temperaturen (-20°C und -30°C) wiederholt, ohne daß das erwartete Produkt isoliert werden konnte.

Versuch 37: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)stibin

Über KOH getrockneter Ammoniak (200 ml) wurde in einem auf -70°C gekühlten Kolben kondensiert und mit 15,0 g (0,13 mol) Antimonpulver sowie 2,5 g (0,36 mol) Lithium beschickt. Nach mehrstündigem Rühren der sich von blau nach braun verfärbenden Lösung wurde die Kühlung entfernt und das Lösungsmittel siedete ab. Wiederholtes Evakuieren entfernte die letzten Reste des Ammoniaks. In 200 ml Ether wurde das Lithiumantimonid suspendiert und unter leichter Erwärmung wurden 40 g (0,37 mol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde die Reaktion vervollständigt. Nach Entfernen des Ethers unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mehrmals mit Pentan ausgewaschen, worin er sich gelb löste. Die Pentanauszüge wurden in einer Umkehrfritte gereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Die Destillation des Rückstandes bei 0,3 Torr / $68-70^{\circ}\text{C}$ ergab 10,9 g (26,7 % d.TH.) Tris(trimethylsilyl)stibin.

Versuch 38: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-BuI im
Molverhältnis 1:6

0,58 g (1,7 mol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ wurden mit 1,90 g (10,3 mol) t-Butyliodid (Molverhältnis 1:6) bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Dabei spaltete sich $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ in Tri-t-butylstibin, Trimethyliodsilan und Tetrakis(trimethylsilyl)distiban. Die Trennung der Produkte erfolgte mit Vakuumdestillation.

Bei 0,2 Torr, ÜB 50 °C destillierten 0,36 g (72 % d.Th.) Tri-t-butylstibin. Trimethyliodsilan wurde in der Produktfalle bei -196 °C aufgefangen. Die Ausbeute betrug 0,85 (83 % d.Th.) Trimethyliodsilan.

Versuch 39: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-BuI im
Molverhältnis 1:3

1,27 g (3,7 mol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ wurden mit 2,05 g (11,1 mol) t-BuI bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Nach destillativer Trennung des Reaktionsgemisches wurden folgende Produkte isoliert:

$(\text{t-Bu})_3\text{Sb}$ in einer Ausbeute von 0,05 g (4 % d.Th.),
Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 0,55 g (43 % d.Th.),
Trimethyliodsilan 0,8 g (36 % d.Th.).

C -H Analyse von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban

$\text{C}_{\text{ber}}(\%) = 26,87$

$\text{C}_{\text{gef}}(\%) = 26,3$

$\text{H}_{\text{ber}}(\%) = 6,76$

$\text{H}_{\text{gef}}(\%) = 6,68$

Versuch 40: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-BuI im
Molverhältnis 2:1

Bei -25°C , 7-tägigem Lagern von 0,94 g (2,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit 0,25 g (1,14 mmol) t-BuI wurden nach Aufarbeitung des Versuches (wie im Versuch 38), folgende Produkte erhalten: 0,1 g (73% bezogen auf umgesetztes t-BuI) $(\text{t-Bu})_3\text{Sb}$, 0,03 g (4% d. Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$, 0,62 g (66% d. Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ und 0,21 g (75% d. Th.) Me_3SiI .

Versuch 41: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit t-BuI im
Molverhältnis 30:1

Diese Reaktion wurde bei 14-tägigem Lagern der Reaktanden bei -25°C untersucht. Der Ansatz betrug: 7,0 g (20,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ und 0,13 g (0,7 mmol) t-BuI d.h. ein Molverhältnis 30:1. Bei den isolierten Endprodukten wurde kein $(\text{t-Bu})_3\text{Sb}$ mehr gefunden. Dabei wurden wieder 0,05 g $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ (15 % bezogen auf umgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$), 6,42 g (92% d. Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ und 0,1 g (71% d.Th.) Me_3SiI .

Versuch 42: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit MeI

1,7 g (5,0 mmol) Tris(trimethylsilyl)stibin wurden mit 2,1 g (15,0 mmol) Methyljodid bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Dabei folgte eine deutliche Erwärmung der Mischung.

Nachdem sich die Reaktion beendete, wurden die Produkte durch Vakuumdestillation getrennt. Bei 0,1 Torr, Übergangstemperatur 95-100 °C destillierte Trimethylstibin und Trimethyliodsilan als gelbe, ölige Flüssigkeiten. Die Ausbeute betrug 0,6 g (72% d. Th.) Trimethylstibin und 2,9 g (97% d. Th.) Trimethyliodsilan, die spektroskopisch identifiziert werden konnten.

Bei der Durchführung dieser Reaktion wurde kein Tetrakis(trimethylsilyl)stibin erhalten.

Versuch 43: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit Me_3SiI

0,94 g (2,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ wurden mit 0,55 g (2,75 mmol) Me_3SiI bei -25 °C 7 Tage gerührt. Durch Destillation wurden bei 50 °C, 0,02 Torr, 2,9 g (97 % d. Th.) Tris(trimethylsilyl)stibin erhalten.

Das anfallende Produkt Tetrakis(trimethylsilyl)distiban sublimierte im Anschluß der Destillation bei 90-100 °C, 0,01 Torr. Es wurden 0,02 g (13 % bezogen auf umgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$) Tetrakis(trimethylsilyl)distiban, das spektroskopisch und analytisch identifiziert wurde, isoliert.

Versuch 44: Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit Iod

Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ wurde mit Iod bei 7-tätigem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Angesetzt wurden 1,11g (3,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit 0,42 g (1,65 mmol) Iod im Molverhältnis 2:1. Nach den üblichen

Trennungsmethoden wurden 0,06 g (9 % bezogen auf umgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$) Tetrakis(trimethylsilyl)distiban, 0,27 g (24 d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ und 0,63 (95 % d. Th.) Me_3SiI erhalten. Die Produkte wurden auf Grund ihrer spektroskopischen und analytischen Daten identifiziert.

Versuch 45: Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{SbCl}$ mit Me_3SiCl und Mg

Zu 2,5g (0,1 mol) Magnesium in 100ml THF wurden 27g (0,1 mol) $(t\text{-Bu})_2\text{SbCl}$ und 10,9g (0,1 mol) Trimethyl-chlorsilan zugetropft. Nach 4-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und das Pentan erneut entfernt. Im Rückstand verblieben ca. 5% $t\text{-Bu}_4\text{Sb}_4$, 20% $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$, 75% $(t\text{-Bu})_2\text{SbSiMe}_3$ und wenig $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$, die destillativ nicht vollständig getrennt werden konnten. Die Produkte wurden mit Hilfe ihrer ^1H -NMR- und massenspektroskopischen Daten identifiziert.

Versuch 46: Umsetzung von Dimethylantimoniodid mit
Trimethylzinnchlorid und Mg in THF

7,6 g (0,025 mol) Dimethylantimoniodid wurden in ca. 50 ml THF über 0,6 g (0,025 mol) Magnesium gelöst. Anschließend wurden 5 g (0,039 mol) Trimethylzinnchlorid langsam zugetropft und weitere 6 Stunden gerührt. Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch allmählich schwarz. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach der Entfernung des Pentans blieb ein gelbes Öl zurück. Die Vakuumdestillation ergab bei 0,01 Torr und ÜB 24 °C, eine übelriechende Flüssigkeit. Nach den ^1H -NMR-Daten handelte sich um ein Gemisch aus Dimethylantimonchlorid, Trimethylzinniodid und Trimethylstibin.

Eine erneute Destillation ergab keine Trennung des Gemisches.

Versuch 47: Umsetzung von Dimethylnatriumantimonid mit
Trimethylzinnchlorid in fl. Ammoniak

Zu 9,45 g (0,019 mol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak wurde rasch 2,3 g (0,009 mol) Dimethylantimonbromid gegeben. Nach ca. 1/2 Minute erfolgte ein Farbumschlag von blau nach rot. Die folgende Zugabe von 2,0 g (0,01 mol) Trimethylzinnchlorid in 5 ml Pentan hatte eine neue Farbveränderung nach orange zufolge. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der graue Rückstand mit kaltem Pentan ausgewaschen. Durch Dekantieren der Pentanlösung und erneutem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelbliches, flüssiges Rohprodukt erhalten. Die anschließende Vakuumdestillation ergab bei 28 °C, 0,01 Torr, 0,46 g (15 % d. Th.) Dimethyl(trimethylstannyl)stibin und bei 70 °C 0,2 g (5 % d. Th) Bis(trimethylstannyl)methylstibin als hellgelbe luftselbst-entzündliche Flüssigkeiten. In einer der Destille nachgeschalteten Kühlfalle kondensierte ein roter Feststoff, das als Tetramethyldistiban identifiziert wurde.

Versuch 48: Wiederholung des Versuchs 47

Zu 3,45 g (0,014 mol) Dimethylantimonbromid in fl. Ammoniak wurden 0,68 g (0,029 mol) Natrium gegeben. Nach einstündigem Rühren hatte sich die Mischung rot-orange gefärbt und 3,0 (0,15 mol) Trimethylzinnchlorid

wurden zugefügt, was einen Farbwechsel nach gelb hervorrief. Nach der Aufarbeitung wie bei Versuch 46 beschrieben, wurden 1,14 g einer gelben Flüssigkeit, die bei 34 °C, 0,3 Torr siedete und sich im Kühltank rot färbte. Die ^1H -NMR-Untersuchungen ergaben, daß sich um ein Gemisch von Tetramethyldistiban und Trimethylzinnchlorid handelte.

Versuch 49: Umsetzung von Tetramethyldistiban mit
Trimethylzinnchlorid und Natrium in fl. NH_3

Zu 1,52 g (0,05 mol) Tetramethyldistiban in fl. Ammoniak wurden langsam 0,46 g (0,026 mol) Natrium gegeben, worauf sich erst eine rote Färbung zeigte. Im Verlauf der Natriumzugabe wurde die Mischung blau. Diese blaue Färbung blieb auch nach einstündigem Rühren bestehen. Anschließend wurde noch mehr Tetramethyldistiban zugegeben, wobei sich das Gemisch schwarz färbte. Erst nach der Zugabe von 2,0 g (0,01 mol) Trimethylzinnchlorid färbte sich die Mischung wieder rot. Darauf wurden ein Paar Tropfen Dimethylantimonbromid zugegeben, bis die rote Farbe verschwunden war. Die übliche Aufarbeitung ergab 1,93 g einer gelben Flüssigkeit von $K_p = 71-82$ °C. Die ^1H -NMR-Untersuchungen ergaben, daß diese Flüssigkeit ein Gemisch von Dimethyl(trimethylstannyl)stibin, Bis(trimethylstannyl)methylstibin sowie

Tetramethyldistiban und Hexamethyldistannan war. Die versuchte destillative Trennung des Gemisches ergab nicht die gewünschten Ergebnisse.

Versuch 50: Umsetzung von Trimethylantimondibromid
mit Trimethylzinnchlorid und Natrium in fl. NH

Zu 3,27 g (0,01 mol) Trimethylantimondibromid in 60 ml flüssigem Ammoniak wurde portionsweise 0,92 g (0,04 mol) Natrium zugegeben. Zur roten Lösung wurden dann 0,53g(0,01 mol) Ammoniumchlorid. Erst nach der Zugabe von 2,0 g (0,01 mol) Trimethylzinnchlorid war die Lösung entfärbt. Die weitere Aufarbeitung (vergl. Versuch 46) ergab eine bei 10 Torr, $\bar{U}B$ 58°C destillierende, gelbe Flüssigkeit, die sich in fl. N_2 rot färbte. Die 1H -NMR-Daten ergaben die Aussage, daß sich um ein Gemisch aus $Me_3SnSbMe_2$ (ca. 20%), $(Me_2Sb)_2$ und $(Me_3Sn)_2$ handelte.

Versuch 51: Umsetzung von Me_3SnNa mit Me_2SbBr in
flüssigem Ammoniak

Zu einer Lösung von 0,9 g (0,04 mol) Natrium in fl. Ammoniak wurden 4 g (0,02 mol) Trimethylzinnschlorid gegeben. Es entstand eine rote Reaktionslösung, die nach Zugabe von 4,6 g (0,02 mol) Dimethylantimonbromid entfärbt wurde. Nach der Aufarbeitung des Versuches wurden 3,6 g (60 %) eines Gemisches von Tetramethyldistiban und Hexamethyldistannan, das ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Versuch 52: Umsetzung von Me_2SnNa_2 mit Me_2SbBr in
flüssigem Ammoniak

Entsprechend dem Verfahren im Versuch 51 wurden 1,84 g (0,08 mol) Natrium mit 4,4 g (0,02 mol) Dimethylzinndichlorid und 4,6 g (0,02 mol) Dimethylantimonbromid umgesetzt. Auch nach der Zugabe der Reagentien wurde eine intensive rot-orange Farbe beobachtet. Als destillierbares Produkt wurde ausschließlich Tetramethyldistiban in einer Ausbeute von 2,1g (17% d. Th) erhalten.

Versuch 53: Umsetzung von Trimethylantimondibromid mit
Trimethylgermaniumchlorid in fl. NH_3

3,27 g (0,01 mol) Trimethylantimondibromid wurde mit 0,92 g (0,04 mol) Natrium in ca. 50 ml fl. Ammoniak und 0,53 g (0,01 mol) Ammoniumchlorid zu einer roten Lösung umgesetzt, die von 1,53 g (0,01 mol) Trimethylgermaniumchlorid entfärbt wurde. Die Destillation ergab drei Fraktionen, die wie im Versuch 52 aufgrund ihrer ^1H -NMR-Daten analysiert wurden:

Die I. Fraktion ergab bei $K_{p_{55}} = 67-70^\circ\text{C}$ 0,73 g Hexamethyldigerman. Die II. Fraktion bei $K_{p_2} = 62^\circ\text{C}$ lieferte 0,35 g Tetramethyldistiban und Dimethyl(trimethylgermyl)-stibin, die gelbliche Flüssigkeiten abdestillierte. Versuche die III. Fraktion destillativ weiter aufzutrennen waren nicht erfolgreich.

Versuch 54: Umsetzung von Trimethylantimontribromid mit
Trimethylgermaniumchlorid in fl. NH_3

2,32 g (0,009 mol) Dimethylantimontribromid wurden zu 0,45 g (0,19 mol) Natrium in 50 ml fl. Ammoniak gegeben. Zu dieser roten Reaktionslösung wurden 1,53 g (0,009 mol) Trimethylgermaniumchlorid zugegeben. Erst danach färbte sich die Mischung für einige Minuten vollständig rot. Als nach 30 min eine gelbe Färbung zu beobachten war, wurde wie bei Versuch 47 beschrieben, aufgearbeitet. Die Destillation des Pentansauszugs ergab 0,4 g einer farblosen Flüssigkeit vom $K_{p45} = 65^\circ\text{C}$, sowie 0,6 g einer gelben Flüssigkeit vom $K_{p10} = 83^\circ\text{C}$.

Die Analyse der ^1H -NMR-Spektren erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum eines Gemisches von authentischen Proben von Me_4Sb_2 und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2$.

Die I. Fraktion enthielt im wesentlichen Hexamethyldigerman, die II. dagegen überwiegend Tetramethyldistiban. In beiden Fraktionen waren darüber hinaus zwei weitere Signale zu erkennen, die der Verbindung $\text{Me}_3\text{GeSbMe}_2$ zuzuordnen wurde, das danach in ca. 10 % Gesamtausbeute entstanden war.

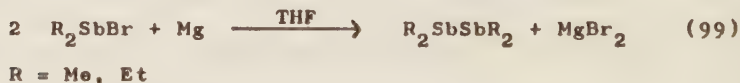
5. Zusammenfassung

I. Verhalten von Dialkylantimonhalogeniden gegenüber

Magnesium in Ethern: Synthese von Tetraalkyldistibanen

Dimethyl- und Diethylantimonchloride, -bromide und -iodide verhalten sich gegenüber Magnesiumspänen in verschiedenen Ethern als Lösungsmitteln sehr unterschiedlich.

Dialkylantimonbromide werden von Magnesium in Tetrahydrofuran glatt und quantitativ zu Tetraalkyldistibanen enthalogeniert (Gleichung 99). Damit wurde ein neuer und bequemer Zugang zu dieser interessanten Verbindungsklasse gefunden.



Bei der Verwendung anderer Ether, geprüft wurden Dimethoxyethan und Diethylether, laufen die Distibansynthesen nicht so vollständig ab wie in THF.

Der Zusatz eines weiteren Organometallhalogenids wie Trimethylchlorsilan zum Reaktionsgemisch $\text{R}_2\text{SbBr}/\text{Mg}/\text{THF}$ beeinträchtigt die Bildung der Distibane nicht. Dimethyl- (trimethylsilyl)stibin wird nicht gebildet. Dieser Befund läßt sich mit der Annahme deuten, daß die sich aus Dialkylantimonbromid und Magnesium bildenden nucleophilen Dialkyl-

antimonide bevorzugt mit freiem Dialkylantimonbromid statt mit Trimethylchlorsilan reagieren.

Dimethylantimonchlorid wird von Magnesium in THF nicht zum Distiban reduziert. Vielmehr dominiert der bei Dialkylantimonhalogeniden schon häufig beobachtete Zerfall in Trialkylstibin und Antimon(III)halogenid nach Gleichung (100).



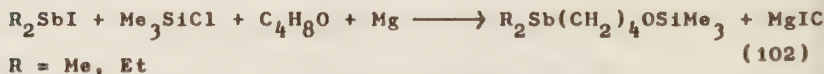
Überraschenderweise wird beim Zusatz von Trimethylchlorsilan jedoch neben dem Zerfall auch die Reduktion zum Tetraalkyldistiban beobachtet. Überlegungen über die Rolle von Me_3SiCl schließen die Möglichkeit der intermediären Bildung einer "Silyl-Grignardverbindung" Me_3SiMgCl und eine nachfolgend "Umgrignardierung" zu Me_2SbMgCl ein, bleiben jedoch beim gegenwärtigen Kenntnisstand eher spekulativ.

Dialkylantimoniodide werden von Magnesium in THF nicht angegriffen und können aus dem Lösungsmittel unzersetzt wieder isoliert werden. Auch in DME findet keine Reaktion mit Magnesium statt. Dimethylantimoniodid zerfällt in DME jedoch in einer bisher nicht beschriebenen Reaktion zu Trimethylstibin und Methylantimoniodid. (Gleichung 101).



II. Spaltung von Ethern mit Trimethylchlorsilan und Dialkylantimonhalogeniden: Synthese von 1-Dialkylstibino-4-Trimethylsiloxibutan

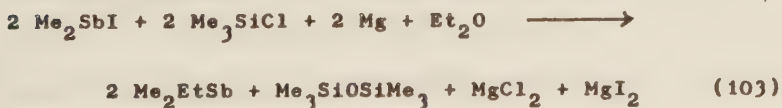
Während Dialkylantimoniodide in THF über Magnesium inert bleiben, findet bei Zugabe von Trimethylchlorsilan eine heftige Reaktion statt. Diese führt nach der summarischen Gleichung 102 zur Synthese der im Titel genannten Verbindung.



Der zunächst kompliziert erscheinende Verlauf dieser guten Ausbeuten liefernden Reaktion unter Lösungsmittelbeteiligung konnte vollständig und eindeutig aufgeklärt werden. Zunächst findet ein Halogenaustausch zwischen Trimethylchlorsilan und dem Dialkylantimoniodid statt. Dieser ist IR-spektroskopisch nachweisbar. Das gebildete Trimethyliodsilan spaltet das THF zu $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{I}$, welches mit Magnesium zum Grignardreagens $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{MgI}$ umgesetzt wird. Dieses ersetzt in typischer Reaktion das Halogen im Dialkylantimonhalogenid und es bildet sich das Stibino-Siloxibutan.

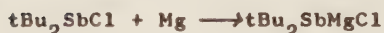
Entsprechende Reaktionen laufen in geringerem Umfang auch bei Dialkylantimonbromiden in THF über Magnesium ab, wenn Trimethylchlorsilan im Lösungsmittel vorgelegt wird.

Nicht nur cyclische Ether werden von Gemischen aus Dimethylantimoniodid und Trimethylchlorsilan gespalten. Eine Etherspaltung wurde auch in Diethylether beobachtet. Dabei sollte das durch Halogenaustausch entstehende Me_3SiI mit Et_2O zunächst zu EtI und Me_3SiOEt reagieren. EtI setzt sich erwartungsgemäß mit Magnesium und Dimethylantimonhalogenid zu EtSbMe_2 um, das in Form seines Dibromids isoliert und identifiziert wurde. Me_3SiOEt ist jedoch gegenüber Me_3SiI nicht stabil und wird weiter zu $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und EtI abgebaut. Die Summe der Einzelreaktionen gibt die Gleichung 103 wieder.



III. Synthese von Dialkyl(organometall)stibinen

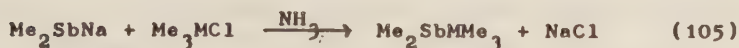
Die Verwendung eines sperrigen Dialkylantimonhalogenids verändert das reaktive Verhalten des daraus mit Magnesium in THF gebildeten Dialkylantimonids sehr deutlich. In Gegenwart von Trimethylchlorsilan findet die Substitution bevorzugt am Silizium statt. Gleichung 104 gibt diese Verhältnisse für die tert.-Butylverbindungen wieder.



Das so in guter Ausbeute entstehende Di-tert.-Butyl(trimethyl)silylstibin ist jedoch von Nebenprodukten, die durch Austauschreaktionen entstanden sind, wie $\text{tBuSb}(\text{SiMe}_3)_2$, tBu_3Sb und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ nur schwer abzutrennen.

Auch die durch Umsetzung von Magnesium-dimethylantimonid mit Organometallhalogeniden wegen der bevorzugten Distibantbildung nicht zugänglichen Dimethyl(organometall)stibine lassen sich herstellen, wenn statt der Magnesiumverbindungen Natrium-dimethylantimonide eingesetzt werden und die Reaktionen bei tiefen Temperaturen in fl. Ammoniak durchgeführt werden.

Als beste Methode zur Darstellung von NaSbMe_2 , das in situ verwendet wurde, erwies sich die Reaktion von Dimethylantimonbromid mit Lösungen von Natrium in fl. Ammoniak. So hergestellte Lösungen reagieren äußerst rasch mit Organometallhalogeniden im Sinne der erwarteten Substitution des Halogenids durch das Antimonid (Gl. 105).



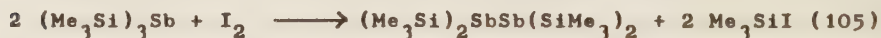
M = Ge, Sn

Dimethyl(organometall)stibine sind entsprechend der geringen abschirmenden und stabilisierenden Wirkung der Methylgruppen sehr thermolabil und leicht elektrophil angreifbar. Trotzdem sind diese Verbindungen in Substanz bis zur Raumtemperatur haltbar. Oberhalb R.T. treten Austauschreaktionen wie die Bildung von Me_3Sb , $\text{MeSb}(\text{MMe}_3)_2$ M = Ge, Sn und ähnlichem in den Vordergrund.

Neben den Reaktionen nach Gleichung 105 finden auch Alkalimetall-Halogen austauschreaktionen statt, die schließlich zur Entstehung von Tetramethyldistiban und Hexamethyldimetallverbindungen des Germaniums oder Zinns führen.

I V, Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban

Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)stibin mit Iod entsteht neben Me_3SiI die überraschend stabile tiefrot gefärbte Titelverbindung. Die mechanistische Betrachtung legt nahe, daß aus dem zunächst entstehenden instabilen Dihalogenid $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SbI}_2$ Me_3SiI abgespalten wird und das resultierende $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbI}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ ebenfalls über einen fünffach koordinierten Zustand am Sb unter Eliminierung von Me_3SiI zum Distiban reagiert. Die Reaktion läßt sich mit Gleichung 105 beschreiben.



Ähnliche Reaktionen führen auch bei Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ mit Alkylhalogeniden im Unterschuß zur Bildung der Titelverbindung. Hauptprodukte dieser Umsetzungen sind jedoch Alkyl(trimethylsilyl)stibine.

V. Spektroskopische Untersuchungen

Alle Versuche wurden spektroskopisch kontrolliert und die neuen Verbindungen ebenso charakterisiert.

Einen Schwerpunkt bildet die Analyse der Elektronenspektren von Me_4Sb_2 , die zur Erklärung der Thermochemie der Verbindung herangezogen wurden. Dabei wird die Bildung von kettenförmigen Assoziaten angenommen.

6. Literatur

1. K. Löwig u. E. Schweizer, Justus Liebigs Ann. Chem., A 75 (1850) 315.
2. A. v. Baeyer., Liebigs Ann. Chem. A 107 (1858) 257.
3. P. Ehrlich u. S. Sata., Die Chemotherapie der Spirillosen, Akademische Verlagsgesellschaft Berlin (1910).
4. H. Schmidt u. W. Kikuth., Z. Immunit. Forsch. exp. Therap. 107 (1950) 206.
5. B. Nocht., Naturwiss. 14 (1926) 1059.
6. G. Giemsa., Angew. Chem. 37(1924)765 .
7. G. Broth., Complexes of the Transition Metals with Phosphines, Arsines and Stibines, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 6 (1964) 1.
8. C. A. Mc. Auliff ., Transitions Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, J. Wiley & Sons., New York (1973).
9. G. O. Doak u. L. D. Freedmann., Organometallic compounds of arsenic, antimony and bismuth, New York (1970).
10. M. Dub, Organometallic compounds, V. III, Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Second Edition, (umfaßt die Literatur von 1937- 1964) New York (1968).
11. H. Hartmann und G. Köhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 312 (1961) 186.
12. J. Seifter, J. Amer. Chem. Soc., 61(1939)5030.
13. H. J. Breunig, Dissertation, Berlin (1974).

14. K. Issleib und B. Hamann, Z. Anorg. Allg. Chem., 339 (1965) 298.
15. O. J. Scherer und G. Schieer, Chem. Ber., 101 (1968) 4198.
16. M. Dub, Organometallic compounds V. III, Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth., Second Edition, First Supplement, New York (1972), (Literatur von 1965-1968).
17. G.O. Doak et al., Inorg. Synth. 9 (1967) 92 .
18. G. J. O' Donnel, Iowa Coll. J 20 (1945) 34; C.A. 40 (1946) 4689.
19. T. V. Talalaeva und K. A. Koschekov, Z. Obsc. Chim. 16 (1946) 777, engl. 790 C.A. 41 (1947) 1215.
20. A. N. Nesmeyanow et al., Tetrahedron Letters (1960) N.8, 23., Izv. Akad. SSSR (1961) 612, 1578., C.A. 55 (1961) 2210; 56 (1962) 4792.
21. H. Zorn et al., M. 98 (1962) 4792.
22. R.D.W. Kemmit et al., J.Chem. Soc. (A) (1968) 2149
23. D. Hellwinkel und M. Bach, J. Organometal. Chem. 17 (1969) 389.
24. K. Broderson, R. Palmer, D. Breitinger, Chem. Ber. 104 (1971) 360.
25. H. Landolt, J. Prakt. Chem., 84 (1861) 334.
26. A.D. Beveridge et al., J. Chem. Soc. (A) (1966) 510
27. C. H. Bamford, D. L. Levi und D.M. Newitt, J. Chem. Soc. (1946) 468.
28. L. H. Long und F. F. Sachman, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1062.

29. Y. Matsumara und R. Okawara, J. Organometal. Chem.
25 (1970) 439.
30. J. W. Dale et al., J. Chem. Soc. (1950) 3708
31. J. Otera und R. Okawara, J. Organometal. Chem.
16 (1969) 693.
32. L. A. Woods, Iowa Coll. J. 19 (1944) 61; C. A. 39
(1945) 693.
33. H. A. Meinema, H. F. Martens and J. G. Noltes,
J. Organometal. Chem. 51 (1973) 223-230.
34. E. Wiberg und K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b
(1957) 131.
35. K. Issleib und H. Hamann, Z. Anorg. Chem. 339
(1965) 289.
36. A. B. Burg und L. R. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 1
37. K. Issleib und H. Hamann, Z. Anorg. Chem.
332 (1964) 179.
38. W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc.
(1962) 1490.
39. K. Issleib und H. Hamann, Z. Anorg. Chem. 334
(1966) 196.
40. Yu N. Shlyk et al., Ž. Obsc. Chim. 38 (1968) 1199;
engl. 1188.
41. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Band Metall-
organische Verbind., G. Thieme Verlag, Stuttgart (1978)
42. N. S. Vyanzankin, O. A. Kruglaya, G. A. Razuvaev
und G. S. Semchikova, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 166
(1966) 99.

43. S. Herbstmann, J. Org. Chem., 29 (1964) 986.
44. E. Wiberg und Mödritzer, Z. Naturforsch. 11b (1956) 750.
45. G. Wittig und K. Torsell, Acta Chem. Scand. 7 (1953) 1293.
46. A. N. Nesmayanov u. N. N. Novikova, Doklady Akad. Nauk. SSRR (1960) 1420.
47. E. Amberger und R.W. Salazar, J. Organometal. Chem. 8 (1967) 111.
48. H. J. Breunig, Diplomarbeit Würzburg (1971).
49. H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer und M. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2 (1968) 311.
50. Imperial Chemical Industries, Ltd., Neth. Appl. 6514643, 12. Mai 1966, C. A., 65, 13841.
51. Esso Research and Engineering Co., U.S. 3310547, 21.3.1967, C.A. 66, 116115.
52. Solvic Soc. Anon. Belg. 566536, 6.10.1958, C. A., 58, 3460.
53. B. W. Pengilly, U.S. 3047539, 31. 7. 1962, C. A., 58, 3460.
54. H. Yamaraki und H. Haziwara, Kogyo Kazaku Zasshi 61 (1958) 21, C. A., 58, 3460.
55. E. Behnke und H. Wulff Ger. 1109886, 29.6.1961, C.A., 56, 1600.
56. J. Sotiropoulos Fr.1157208, 28.5.1958, C.A., 54, 20312.
57. J. R. Lebrick (M. und T. Chemicals, Inc.) U.S. 3287210, 22.11.1966, C.A., 66, 13973.

58. F. J. Gross (American Cyanamid Co.) U.S. 3395, 212, 30.7.1966, C. A., 63, 13973.
59. J. Feldman et al., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Reprints 9, A 55 - A 64 (1964), C. A., 64, 14076.
60. G. Wilke et al., (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.) Ger. 1191375, Apr. 22, 1965, C.A., 63, 7045.
61. W. Reppe und W. J. Schweckendick, Ann. 560 (1948) 104.
62. G. Wilkinson, U.S. 3092646, 6. Jun. 1963, C. A., 62, 10276.
63. G. T. Morgan, G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. (London) 1104 (1926) 523.
64. E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 1729.
65. A.L. Allred u. E.G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1958) 269.
66. I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert Z. Anorg. Allg. Chem., 355 (1967) 64.
67. K. A. Kozéshkow, Chem. Ber. 66 (1933) 1661.
68. W. F. Edgell und C. H. Ward, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1965) 6486.
69. J. B. Reesov, P. J. Perry und J. L. Ferron, Can. J. Chem. v 38 (1960) 1420.
70. E. Foss et al., J. Organometal. Chem., 78 (1974) 107.
71. H. J. Breunig, Z. Naturforsch. 33b (1978) 242-243.
72. F. A. Paneth und H. Loleit, J. Chem. Soc. (1935) 366.

73. H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, Chemiker Ztg. 101(1977) 390.
74. H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganische Chemie, Springer-Verlag (1966) Berlin, S. 80.
75. F. Frankiss, S.G. und F.A. Miller, Spektrochim. Acta 21 (1965) 1235.
76. H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganische Chemie, Springer-Verlag (1966) Berlin, S. 61.
77. P. A. Giguère et. al., J. Chem. Physics 20 (1952) 13
78. A. Yamaguchi, I. Tschischima, T. Shimanouchi und S. Mizushima, Spektrochim. Acta 16 (1961) 1471.
79. J. R. During and J.S. Di Yorio, Inorg. Chem. 8 (1969) 2086.
80. J. R. During and Casper⁺, J.Chem. Physics 55 (1971) 198.
81. D. C. Mc Kean, Spectrochim.,Acta 10 (1958) 161.
82. V. Breunig-Lyriti, Diplomarbeit, TU Berlin (1974).
83. J. Coubeau und R. Baumgärtner, Z. Elektrochem. 64 (1961) 598.
84. G. G. Long, G.O. Doak und L.D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 209.
85. L. J. Zacharkin, V. J. Stanko, V. A. Bratecv, Mitteilungen der Akademie der Wissenschaft der UdSSR, Abteilung Chem. Wiss. (1961) 2079.
86. M. Kumada, H. Hattori, J. Inst. Polytechnics Osaka, C 3 (1952) 77.

87. M. E. Jung and M. A. Lyster, J. Amer. Chem. Soc.,
99 (1977) 968.
88. T.-L. Ho und G. A. Olah, Angew. Chem. 88 (1976) 846.
89. W. Steudel und Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1969) 6129
90. H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch.
35b (1980) 57-59.
91. E. Maslowsky, Vibrational Spektre of Organometallic
Compounds, Wiley Interscience, New York 1978.
92. H. J. Breunig und W. Kanig, Chemiker Ztg. 109 (1979) 263
93. M. G. Voronkov, V.E. Puzanova, Z. Elektrochem.
64 (1961) 598.
94. M.G. Voronkov, V.G. Komarov, A.M. Albanov, I.M.
Korotaeva und E. I. Dubinskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR,
Ser. Khim., 6 (1978) 1415.
95. W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc.,
(1962) 1490.
96. E. W. Abel et al., J. Chem. Soc., A (1968) 2623.
97. E. W. Abel und J. P. Crow, J. Organometal. Chem.,
17 (1969) 337.
98. J. G. M. Cambell et al., J. Chem. Soc., (1964) 3026.
99. S. Sato et al., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8 (1972)
837.
100. S. Sato et al., J. Organometal. Chem., 43 (1972) 333.
101. Y. Matsumura und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett.
5 (1969) 449.
102. D. Wittenberg and H. Gilman, J. Org. Chem.,
23 (1958) 1063.

103. E. Shewhuk und S. B. Wild, J. Organometal. Chem.,
128 (1977) 115.
104. Eigene Untersuchungen
105. H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch.,
34b (1979) 926-928.
106. H. J. Breunig, Z. Naturforsch., 33b (1978) 990-992.
107. H. Bürger und Goetze, J. Organometal. Chem.,
12 (1968) 451.
108. H. Schumann und H. J. Breunig, J. Organometal. Chem.,
87 (1975) 83.
109. H. J. Breunig, unveröffentlichte Ergebnisse.
110. G. T. Morgan und V. E. Yarsley, Proc. Roy. Soc.,
A 110 (1926) 534.
111. E. Maslowsky, Vibrational Spektra of Organometallic
Compounds, John Wiley and Sons, New York 1977.
112. G. Becker, pers. Mitteilung.
113. F. Oswald, Z. Anal. Chem., 197 (1963) 309.
114. H. Hibbert, Chem. Ber. 39 (1906) 106.
115. G. G. Long et al., J. Amer. Chem. Soc. (1945) 239.
116. G. T. Morgan u. V. E. Yarsley, J. Amer. Chem. Soc., 12
(1925) 184.
117. A. N. Nesmeyanov, Bull. Acad. Sci. URSS Ser. Chim.
(1945) 239.
118. R. E. Dessy et al., J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 106.

Lebenslauf

Vassiliki Breunig-Lyriti

geboren am 7. August 1949 in Athen/Griechenland

Vater: Georg Lyritis, Kaufmann

Mutter: Dimitra Lyriti geb. Protopappa

1955-1961 Besuch der Volksschule in Athen

1961-1967 Besuch der Deutschen Schule (Dörpfeld-Gymnasium) in Athen

SS 1968 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Würzburg

WS 1971/1972 Diplom-Vorprüfung an der Technischen Universität Berlin

SS 1973 Diplomhauptprüfung an der Technischen Universität Berlin

Nov. 1974 Diplomarbeit vorgelegt

vom WS 1971/1972

bis WS 1974/1975 st. Tutorin im Fachbereich 6 -Physikalische und Angewandte Chemie- der T.U. Berlin

im WS 1973/1974

und im SS 1975 st. Tutorin an der Universität Bremen

SS 1975 Beginn der vorliegenden Arbeit an der Universität Bremen

akad. Hilfskraft an der Universität Bremen

WS 1975/1976 akad. Tutorin an der Universität Bremen

vom WS 1976/1977 Lehrbeauftragte an der Universität Bremen

seit 1. 10. 1979 Hauptamtliche Lehrkraft im Studienkolleg Bremen

2.9.1972 Heirat mit H.J. Breunig

18.8.1973 Geburt des Sohnes Hans Georg

10.5.1976 Geburt der Tochter Johanna

